# Über
# Sulfamido-acet-immonium-chlorid,
# $H_3C\text{-}C(=NH_2^+Cl^-)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2$

von

Dieter Zöllner

aus Lauf/Pegnitz

1965 № 101

# Über
# Sulfamido-acet-immonium-chlorid,
# $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Dieter Z ö l l n e r

aus

Lauf/Pegnitz

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juli 1965

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.A. Meuwsen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.K. Brodersen

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet !

Vorliegende Arbeit wurde von Dezember 1963 bis April 1965 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Univ. Prof. Dr. Alwin Meuwsen,

danke ich sehr herzlich für das dieser Arbeit stets entgegengebrachte Interesse sowie für die zahlreichen wertvollen Ratschläge, die ich während der Ausführung der Arbeit von ihm erhalten habe.

# Inhaltsverzeichnis


| | Seite |
|---|---|
| Zusammenfassung | 1 |
| Allgemeiner Teil | 5 |
| Vorversuche | 6 |
| Sulfamid in Acetonitril | 6 |
| Chlorwasserstoff in Acetonitril | 7 |
| Sulfurylchlorid in Acetonitril | 8 |
| Sulfamido-acet-immonium-chlorid | 10 |
| Hydrolysen | 11 |
| Verhalten in Pyridin | 13 |
| N-Amino-sulfonyl-acetamidin | 16 |
| Vergleich von Acetamidin mit N-Amino-sulfonylacetamidin | 18 |
| Salze von N-Amino-sulfonyl-acetamidin | 19 |
| mit HBr | 19 |
| mit p-Toluolsulfonsäure | 19 |
| mit α- Naphthylsulfonsäure | 20 |
| Sulfamido-prop-immonium-chlorid | 20 |
| Sulfamido-carbo-methoxy-acet-immonium-chlorid | 21 |
| Sulfamido-carbo-äthoxy-acet-immonium-chlorid | 21 |
| Methyl-mercapto-N-amino-sulfonyl--form-amidinium-chlorid | 23 |
| Sulfamid und Sulfurylchlorid in Acetonitril | 24 |

Versuchsteil 32

Lösungsmittel und Ausgangsstoffe 32

Analytisches 42

Papier-chromatographie 43

Löslichkeit von Sulfamid in Acetonitril 47

Leitfähigkeitsmessungen 48

Verhalten von Sulfamid in Acetonitril 50

Reaktion von Sulfamid mit Chlorwasserstoff in siedendem Acetonitril 50

Sulfamido-acet-immonium-chlorid 56

Hydrolyse bei 25° 57

Molekulargewichtsbestimmung 57

Hydrolyse bei 90° 59

alkalische Hydrolyse 61

Erhitzen in siedendem Pyridin 63

Verhalten in kaltem Pyridin 64

Thermisches Verhalten 67

N-Amino-sulfonyl-acetamidin 65

Molekulargewicht 65

Alkalische Hydrolyse 66

Thermisches Verhalten 69

Umsetzung mit Sulfurylchlorid 69

Sulfamido-acet-immonium-bromid 71

Sulfamido-acet-immonium-p-toluol-sulfonat 72

Sulfamido-acet-immonium-α-naphthyl-sulfonat 72

Sulfamido-prop-immonium-chlorid 73

Sulfamido-carbo-methoxy-acet-immonium-chlorid 73

Sulfamido-carbo-äthoxy-acet-immonium-chlord 74

Umsetzung von substituierten Sulfamiden mit Acetonitril und Chlorwasserstoff 75

Harnstoff,Acetonitril und Chlorwasserstoff 76

Thioharnstoff,Acetonitril und Chlorwasserstoff 78

Urethan,Acetonitril und Chlorwasserstoff 78

Methyl-mercapto-N-amino-sulfonyl-form-amidinium-chlorid 79

Umsetzung von Sulfurylchlorid und Sulfamid in siedendem Acetonitril 81

Molverhältnis 2 : 1 81

Molverhältnis 1 : 1 81

Molverhältnis 1 : 3 85

A n h a n g 91

IR-Spektren von Sulfamido-acet-immonium-chlorid und N-Amino-sulfonyl-acetamidin 91

von Dr. E. Lindner

## Zusammenfassung

1. Leitet man trockenen ClH in eine Lösung von Schwefelsäure-diamid (Sulfamid, $(H_2N)_2SO_2$) in Acetonitril, so entstehen luftbeständige, farblose Kristalle von Sulfamido-acet-immonium-chlorid (I),

$$H_3C\text{-}CN + (H_2N)_2SO_2 + ClH \longrightarrow H_3C\text{-}C(=NH_2^+\ Cl^-)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 \quad (I)$$

Schmp: 157 ° - 160 ° (Zersetzung ab 120 °). Löslich in kaltem $CH_3OH$, $C_2H_5OH$, siedendem Eisessig (~120 °); unlöslich in Äther, Aceton, $CHCl_3$, $CCl_4$, Benzol, Methyl- und Äthylacetat, Tetrahydrofuran.

Kaltes Wasser löst mit stark sauerer Reaktion. Nach Dissoziation:

$$H_3C\text{-}C(=NH_2^+Cl^-)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 \longrightarrow H_3C\text{-}C(=NH)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + H^+ + Cl^-$$

folgt Hydrolyse zu Sulfamid und Acetamid:

$$H_3C\text{-}C(=NH)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + H_2O \longrightarrow (H_2N)_2SO_2 + H_3C\text{-}CO\text{-}NH_2$$

Hydrolyse von I bei 90 ° führt teilweise (~ 12 % in 60 min) zum $NH_4$-Imido-disulfamid, $NH_4\text{-}N(SO_2NH_2)_2$

$$2\ H_3C\text{-}C(=NH_2^+\ Cl^-)NHSO_2NH_2 + 4\ H_2O \longrightarrow N(SO_2NH_2)_2^- +$$
$$+\ 3\ NH_4^+ + 2\ Cl^- + 2\ CH_3COOH$$

Die heiße alkalische Hydrolyse von I verläuft in etwa 15 min nach

$$H_3C\text{-}C(=NH_2^+Cl^-)NHSO_2NH_2 + 3\ OH^- \longrightarrow H_2NSO_3^- + 2\ NH_3 +$$
$$+\ H_3CCOO^- + Cl^-$$

Siedendes Pyridin ( ~115 °) zerlegt I in Acetonitril und Imido-disulfamid ( ~50 %):

$$2\ H_3C\text{-}C(=NH_2^+Cl^-)NHSO_2NH_2 + 2\ C_5H_5N \longrightarrow HN\ (SO_2NH_2)_2 +$$

$$+\ NH_3 + 2\ CH_3CN + 2\ C_5H_5N\ .\ HCl$$

Bei Raumtemperatur reagiert Pyridin mit I nach

$$H_3C\text{-}C(=NH_2^+Cl^-)\ NHSO_2NH_2 + C_5H_5N \rightarrow \begin{cases} (H_2N)_2SO_2 + CH_3CN + C_5H_5N.HCl \\ H_3C\text{-}C(=NH)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + C_5H_5N\ .\ HCl \quad (II) \end{cases}$$

wobei N-Amino-sulfonyl-acet-amidin, $H_3C\text{-}C(=NH)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2$ (II), ( ~ 35 %) entsteht.

2. II wird mit 55 % Ausbeute aus I und KOH in absol. $CH_3OH$ bei Raumtemperatur erhalten.

$$H_3C\text{-}C(=NH_2^+Cl^-)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + KOH \longrightarrow H_3C\text{-}C(=NH)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + KCl$$

Schmp: 125 ° - 130 ° (Zersetzung ab 120 °); farblose Kristalle; gut löslich in $CH_3OH$, $C_2H_5OH$, Pyridin, löslich in Eisessig; siedendem $CH_3CN$ (82 °), unlöslich Äther in Benzol, $CHCl_3$, $CCl_4$, Methylacetat.

Während I in heißem $CH_3CN$ (~ 82 °) nicht mit $SO_2Cl_2$ reagiert, wurde aus II und $SO_2Cl_2$ in siedendem $CH_3CN$ das bekannte (51, 59) Sulfamid-mono-sulfonat, $H_2N\text{-}SO_2\text{-}N(NH_4)\text{-}SO_3NH_4$ (~ 50 %) erhalten.

3. Mit 25 - 40 % Ausbeute wurden aus Sulfamid und weiteren Nitrilen erhalten:

a) Sulfamido-prop-immonium-chlorid, $H_3C-CH_2-C(=NH_2^+Cl^-)-NH-SO_2-NH_2$

Schmp: 160 ° - 162 °

b) Sulfamido-carbo-methoxy-acet-immonium-chlorid, $H_3C-O-CO-CH_2-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$;
Schmp: 120° - 125°

c) Sulfamido-carbo-äthoxy-acet-immonium-chlorid, $C_2H_5-O-CO-CH_2-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$,
Schmp. 124 °

d) Methyl-mercapto-N-amino-sulfonyl-form-amidinium-chlorid, $H_3C-S-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$

<u>Salze von II</u> sind außer I

e) Sulfamido-acet-immonium-bromid, $H_3C-C(=NH_2^+Br^-)NH-SO_2-NH_2$ aus Sulfamid, $CH_3CN$ und HBr (~17 %)
Schmp: 155 °

f) Sulfamido-acet-immonium-p-toluol-sulfonat, $H_3C-C(=NH_2^+\ ^-O_3S-C_6H_4-CH_3)NH-SO_2-NH_2$ (~32 %)
Schmp: 168 ° - 169 °

g) Sulfamido-acet-immonium-α-naphthol-sulfonat, $H_3C-C(=NH_2^+\ ^-O_3S-C_{10}H_8)NH-SO_2-NH_2$ (~17 %)
Schmp: 174 ° - 175 °

<u>Sulfamid-derivate</u> wie Mono-butyl-sulfamid, $C_4H_9-NH-SO_2-NH_2$, ferner asym. Dimethyl-sulfamid, $(CH_3)_2N-SO_2-NH_2$ oder sym. Dibutylsulfamid, $(C_4H_9NH)_2SO_2$ setzen sich mit $CH_3CN$ und HCl nicht um.

Mit Harnstoff als
<u>Sulfamid Analogem</u> und Thioharnstoff entstehen in $CH_3CN$ mit HCl die bekannten HCl-Addukte $(H_2N)_2CO \cdot HCl$; $2(H_2N)_2CO \cdot HCl$ bzw. $(H_2N)_2CS \cdot HCl$

4. Nach Bencker, Leiderer und Meuwsen (6) liefern $(H_2N)_2SO_2$ und $Cl_2SO_2$ im Molverhältnis 1 : 1 in heißem Acetonitril ( ~ 82 °) <u>Ammonium-tetra-sulfimid,</u> $(NH_4NSO_2)_4$ mit 30 % Ausbeute. Durch Änderung der Reaktionsbedingungen läßt sich die $(NH_4NSO_2)_4$Ausbeute (bezogen auf Sulfamid) nicht steigern.

Papierchromatographische Untersuchungen zeigen, daß die Umsetzung einerseits über noch unbekannte Sulfochloride wie $H_2N(SO_2\text{-}NH)_n\text{-}SO_2Cl$ oder $ClSO_2\text{-}NH(SO_2NH)_nSO_2Cl$ abläuft, ferner vermag der bei der Umsetzung auftretende ClH das Sulfamid zum Imido-disulfamid, $HN(SO_2\text{-}NH_2)_2$, zu kondensieren ( ~13 %). Dies reagiert (nach Siegelin, 19) mit $SO_2Cl_2$ in siedendem $CH_3CN$ mit 60 % Ausbeute zu $(NH_4NSO_2)_4$. Die dritte Möglichkeit zum Tetra-sulfimid zu gelangen führt über das chromatographisch im Reaktionsgut nachgewiesene Sulfuryl-disulfamid, $SO_2(NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2$, das mit $SO_2Cl_2$ in siedendem $CH_3CN$ ebenfalls Tetra-sulfimid ( ~ 15 % Ausbeute) bildet (Meuwsen und Papenfuß, 22).

## Allgemeiner Teil

Nach Studium des Reaktionsablaufes der Umsetzung von Sulfamid, $(H_2N)_2SO_2$ mit Sulfurylchlorid, $SO_2Cl_2$, in siedendem Acetonitril, $CH_3CN$, zum Ammonium-tetra-sulfimid, $(NH_4NSO_2)_4$, (Bencker, Leiderer, Meuwsen, 6) stellte sich die Frage nach dem Verhalten von Sulfamid in Acetonitril bei Gegenwart von HCl.

Matsui (26) erhielt beim Einleiten von HCl in kalte, ätherische Benzonitril-Lösung von Thiobenzamid eine Verbindung, die von Ishikawa 1921 (27) als N-Benz-imidoyl-thio-benzamid identifiziert wurde.

$$C_6H_5\text{-}C(=S)\text{-}NH_2 + NC\text{-}C_6H_5 + HCl \longrightarrow C_6H_5\text{-}C(=S)\text{-}NH\text{-}C(=NH_2{}^+Cl^-)C_6H_5$$

Auch Sulfonamide ließen sich durch Erhitzen in Benzol oder Alkohol mit Imidaten zusammenlagern (28, 29). Mit der Sulfonamid-gruppierung reagiert ein Imidat selbst, wenn im Sulfonamid noch eine zusätzliche Amingruppe vorliegt (30, 31)

$$H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + RC(=NH)Cl \longrightarrow R\text{-}C(=NH_2{}^+Cl^-)NH\text{-}SO_2\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2$$

Amidine, $R\text{-}C(=NH)NH_2$, sind stark basische Verbindungen, deren an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl- bzw. Arylreste oder Metalle ersetzt sein können.

Bereits 1877 konnten sie von Pinner (1,2) als unsubstituierte Amidin-hydrochloride durch Umsetzen von Imidaten mit Ammoniak in wasserfreiem Alkohol dargestellt werden.

$$H_3C\text{-}C(=NH_2{}^+Cl^-)OC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow H_3C\text{-}C(=NH_2{}^+Cl^-)NH_2 + C_2H_5OH$$

## Vorversuche

### Sulfamid in Acetonitril

In Wasser löst sich Sulfamid mit neutraler Reaktion gut. Mangels Literaturangaben (außer 32) untersuchten wir durch gravimetrische Bestimmung des Rückstandes abgedunsteter Lösungen die Löslichkeit von Sulfamid in Acetonitril. Von etwa 1 Mol/Liter bei Raumtemperatur, etwa 2 Mol/Liter bei 50 $^{o}$ steigert sich die Löslichkeit auf etwa 5 Mol $(H_2N)_2SO_2$/Liter bei 70 $^{o}$ (Abb. 1).

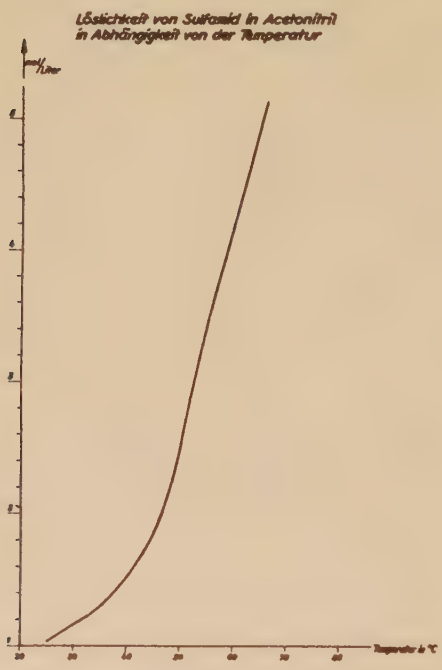



Abb. 1

Abb. 2
Leitfähigkeit von Sulfamid in Acetonitril

Traube und Reupke (14) fanden, daß $(H_2N)_2SO_2$ in wässerigen Lösungen ein Nichtelektrolyt ist. Die elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösung von reinem Sulfamid ist

nach Hantzsch und Holl (23) nur etwa dreimal so groß wie diejenige reinsten Wassers. Daß $(H_2N)_2SO_2$ in $CH_3CN$ weitgehend molekular gelöst ist, zeigen die Leitfähigkeitskurven von Sulfamid in Wasser und Acetonitril (Abb. 2).

Acetonitril ist ein Protonenacceptor und reagiert daher basisch. Sein Dipolmoment beträgt 3,94 Debye und begünstigt Reaktionen, bei denen Ladungen entstehen. Wird Sulfamid in siedendem Acetonitril (~82 °) unter Feuchtigkeitsausschluß 18 h erhitzt, so erhält man unverändertes Sulfamid zurück. Weder Schmp. (90 ° - 92 ° bzw. 89 ° - 91 °) noch Chromatogramm deuten darauf hin, daß eine Umsetzung oder Umlagerung stattgefunden hat.

## Chlorwasserstoff in Acetonitril

Eine wesentliche Rolle spielt bei unseren Umsetzungen HCl in $CH_3CN$. Lösungsmittel mit polarer CN-Gruppe haben infolge des freien Elektronenpaares am Nitrilstickstoff und der Elektronen der CN-Bindung Elektronenpaar-donatoreigenschaften und sind schwach basisch. Hantzsch (35) zeigte dies bereits 1931 beim Acetonitril. Die Halogenwasserstoffe in Acetonitril sind entgegen der Ansicht von Pleskov (42), wie neuere Untersuchungen zeigten, schwache Säuren. ClH wird mit Nitrilen ein Säure-Base-Gleichgewicht eingehen. Acetonitril fungiert als Oniumdonator; HCl als $\sigma$-dissoziierender Acceptor.

Bei kleinen [ClH] bilden sich in Acetonnitril bei niedriger Temperatur Nitriliumsalze $(R\text{-}C{=}NH)^+Cl$ (Zersetzungspunkte zwischen 100 ° und 200 °), die sowohl molekular als auch ionisch gelöst werden (36, 37, 38, 40)

$$CH_3CN + HCl \rightleftharpoons CH_3CN \cdot HCl$$

$$CH_3CN \cdot HCl \rightleftharpoons (CH_3CNH)^+Cl^-$$

Es liegt ein Energie-charge-transfer-Komplex vor (Mulliken, 41). Der Umlagerung des äußeren in den inneren Komplex folgt die Ionisation.

$$CH_3CNH^+Cl^- \rightleftharpoons CH_3CNH^+_{Solvens} + Cl^-_{Solvens}$$

Die Komplexe wurden durch chemische Analyse, IR-Spektren (38) sowie durch Gefrierpunktsmessungen (43) sichergestellt. Bei größeren [ClH] steigt die Leitfähigkeit anormal an. Es bilden sich solvatisierte Ionen, wie $(HCl_2)^-$ und $(CH_3C(Cl)=NH_2)^+$

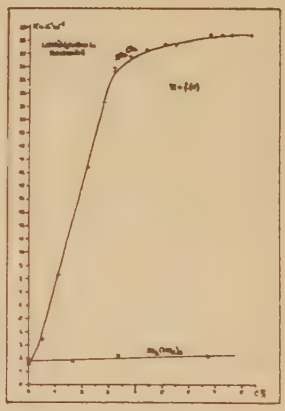
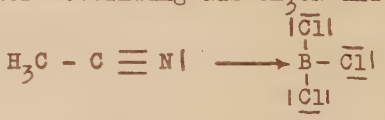


Abb. 3
Leitfähigkeit von $SO_2Cl_2$ in Acetonitril

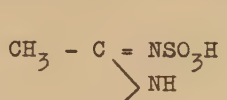
Sulfurylchlorid in Acetonitril

Nach Goehring (138) spielt bei Umsetzungen von $SO_2Cl_2$ in flüssigem $NH_3$ das Gleichgewicht $SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2Cl^+ + Cl^-$ eine Rolle. Nach unseren Leitfähigkeitsmessungen trifft dies auch für die Lösung von $SO_2Cl_2$ in $CH_3CN$ zu (Abb. 3). Vielleicht sind die $SO_2Cl^+$Ionen als Addukt

zugegen, analog der Verbindung aus $CH_3CN$ und $BCl_3$



Eitner (3, 4, 5) erhielt beim Einleiten von $SO_3$ in sorgfältig getrocknetes Benzonitril, $C_6H_5CN$, zitronengelbe Kristalle von Benzoyl-sulfo-benzamidinsäureanhydrid



die aus warmen Benzol (50 ° - 60 °) umkristallisiert, bei 157 ° bis 160 ° schmelzen.

Während sich $SO_2$ in $CH_3CN$ farblos löst, erhält man bei der Einwirkung von $SO_3$ auf Acetonitril eine in allen gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln unlösliche gelbe Verbindung 3 $CH_3CN$ . 2 $SO_3$. Wasserfreie $H_2SO_4$ liefert mit $CH_3CN$ zitronengelbes, kristallines 2 $CH_3CN$ . $H_2SO_4$, das als Acetylsulfoacetamidinsäure bezeichnet wird, $H_3C-C(=NSO_3H)NH-CO-CH_3$ (3, 4, 5).

Auch beim Auflösen von $SO_2Cl_2$ in Acetonitril tritt sofort intensiv gelbe Färbung ein. Frischdestilliertes $SO_2Cl_2$ ist farblos, färbt sich aber beim Stehen langsam gelb; das Gleichgewicht

$$SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2$$

stellt sich ein. Zu Beginn aller Umsetzungen von $SO_2Cl_2$ und $SO_2(NH_2)_2$ in heißem $CH_3CN$ entweicht etwas $Cl_2$ und $SO_2$. Bei der gaschromatographischen Untersuchung von $CH_3CN$, als Lösungsmittel für Umsetzungen von $SO_2Cl_2$ verwendet, ließ sich Monochlor-acetonitril, $ClCH_2CN$ (~ 5 °/oo) erkennen. Wir isolierten aus dem Reaktionsgut von $SO_2Cl_2$ mit $CH_3CN$ nach Erhitzen mit Ammoniakwasser (bei Abwesenheit von Sulfamid) Trichloracetamid.

Leitet man <u>ClH</u> in eine Lösung von <u>Sulfamid in siedendem $CH_3CN$,</u> so liegen nach der Umsetzung Imido-disulfamid, $HN(SO_2NH_2)_2$, Sulfuryldisulfamid, $SO_2(NHSO_2NH_2)_2$, zwei höhere,

kettenförmig gebaute N-S-Verbindungen sowie etwas Sulfat und Amidosulfat vor. Mit steigender Kettenlänge sinkt der Anteil an entstandener Substanz. Aus einem Extrakt des Rückstandes mit Isopropanol kristallisieren in der Kälte große, farblose Kristalle von Imido-disulfamid (Schmp 155 ° - 157 °) mit fast 13 % Ausbeute aus.

$$2\ (H_2N)_2SO_2 + HCl \xrightarrow[82\ ^\circ]{CH_3CN} HN(SO_2NH_2)_2 + NH_4Cl$$

Sulfamido-acet-immonium-chlorid, $H_3C\text{-}C(=NH_2^+Cl^-)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2$

Verbindungen mit der Gruppe $-SO_2\text{-}NH\text{-}C(=N\text{-})-$ gelten als hochwirksame Medikamente der Sulfonamidreihe zur Chemotherapie bakterieller Infektionen (10).

Eine Verbindung ähnlicher Struktur erhält man beim Einleiten von trockenem ClH in Acetonitril und Sulfamid. Dabei tritt zunächst völlige Auflösung unter Erwärmen ein; dann beginnt sich Sulfamido-acet-immonium-chlorid (I), $H_3C\text{-}C(=NH_2^+Cl^-)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2$, mit 75 % Ausbeute in farblosen Kristallen vom Schmp: 157 ° - 160 ° (Zersetzung ab 120 °) abzuscheiden (44)

$$CH_3CN + (H_2N)_2SO_2 + ClH \longrightarrow H_3C\text{-}C(=NH_2^+Cl^-)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2\ (I)$$

Unlöslich ist die Verbindung in Äther, Tetrahydrofuran, $CCl_4$, $CHCl_3$, Methyl- und Äthylacetat. Bei Raumtemperatur in Acetonitril praktisch unlöslich, verändert sich I in siedendem $CH_3CN$ (~82 °) nicht und kann daraus selbst nach 24 h unverändert zurückgewonnen werden. Eisessig löst bei Raumtemperatur nur schwer; hingegen werden von 100 ml siedendem Eisessig (~118 °) 4 - 5 g I gelöst. Beim Erkalten kristallisieren etwa 85 - 90 % der Verbindung wieder aus. Schmp 160 °.

In Methanol ist I (etwa 15proz. Lösung) in $H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2$ und HCl dissoziiert (siehe Darstellung von N-Amino-sulfonyl-acetamidin, Seite 16)

$$H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2 \longrightarrow H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2 + HCl$$

Auch in Wasser erfolgt zunächst Dissoziation. $H^+$ und $Cl^-$ können titriert werden. Für das Vorliegen der freien Sulfamido-Verbindung spricht auch die Beständigkeit eines intensiv violettblauen Kupferkomplexes in alkalischem Medium.

Der Dissoziation folgt Hydrolyse:

$$H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3-CO-NH_2 + (H_2N)_2SO_2$$

Im Verlauf von 2 h hydrolysieren bei 25 °C etwa 20 %; nach 12 h sind etwa 30 %, nach 24 h 45 - 50 % N-Amino-sulfonyl-acetamidin zerfallen. Das durch Extraktion mit heißem Methylacetat (~57 °C) aus dem nach Abdunsten des Wassers im Vakuum bei 25 °C verbliebenen Rückstand erhaltene, charakteristisch nach Acetamid riechende Hydrolysegut schmilzt zwischen 80 °C und 90 °C und enthält Sulfamid. Die schwach ammoniakalische Lösung liefert bei der chromatographischen Untersuchung nur Sulfamid als S-N-Verbindung. Northey, Pierce und Kertesz (64) erhielten 1942 als Hydrolyse eines Aryl-sulfonyl-Alkyl-amidins

$$R-C(=NH)NH-SO_2-Ar + H_2O \longrightarrow R-CO-NH_2 + Ar-SO_2-NH_2$$

Das mittlere Molekulargewicht der in 0,06 - 0,07 molarer wässeriger Lösung bei 65 °C vorliegenden Teilchen beträgt - osmometrisch bestimmt - etwa 60. Dies spricht dafür, daß in frisch bereiteter wässeriger Lösung gleichzeitig 5 Teilchen - allerdings in unterschiedlichen Konzentrationen - vorliegen; nämlich $H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2$ $H^+$, $Cl^-$ sowie $(H_2N)_2SO_2$ und $CH_3-CO-NH_2$.

Komplizierter verläuft die heiße Hydrolyse von I. Verfolgt man die qualitative Zusammensetzung einer auf 90 °C erhitzten 1proz. wässerigen Lösung von I chromatographisch, so

tritt nach etwa 30 min neben Sulfamid auch Imido-disulfamid auf, dessen Menge augenscheinlich steigt. Nach 50 min findet man auch Amidosulfat. Bei Aufarbeitung etwas größerer Ansätze wurden ~ 10 - 13 % freies Imido-disulfamid $HN(SO_2NH_2)_2$ oder 13 - 14 % des Silbersalzes $AgN(SO_2NH_2)_2 \cdot 2\,H_2O$ (7) isoliert. Für den Vorgang ergibt sich die Summenformel:

$$2\,H_3C\text{-}C(=NH_2^+Cl^-)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + 4\,H_2O \longrightarrow N(SO_2NH_2)_2^- + 3\,NH_4^+ + 2\,Cl^- + 2\,CH_3COOH$$

Entstehende Amido-schwefelsäure, $H_2N\text{-}SO_3H$, wurde chromatographisch erkannt und entsteht durch Hydrolyse von Imido-disulfamid. Aus ihm erhielt Leiderer (9) fast quantitativ in kalter 2n HCl Sulfamid und Amido-schwefelsäure:

$$HN(SO_2\text{-}NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow (H_2N)_2SO_2 + H_2N\text{-}SO_3^- + H^+$$

Mit siedend heißer 2n HCl war nach 90 min völlige Spaltung in Sulfamid, Sulfat und $NH_4^+$ eingetreten

$$HN(SO_2\text{-}NH_2)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow (H_2N)_2SO_2 + NH_4^+ + SO_4^{2-} + H^+$$

Die relativ leichte Hydrolyse in der Hitze ist charakteristisch für Amidine. Acetamidin reagiert bereits beim gelinden Erwärmen in wässeriger Lösung (8) rasch nach

$$H_3C\text{-}C(=NH)NH_2 + 2\,H_2O \longrightarrow H_3C\text{-}COOH + 2\,NH_3$$

<u>Alkalische Hydrolyse von $H_3C\text{-}C(=NH_2^+Cl^-)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2$ (I)</u>

Verseift man mit 30proz. NaOH in der Kjeldahlapparatur, so werden 2/3 vom Gesamt-N als $NH_3$ frei.

Sulfamid liefert mit 30proz. NaOH die Hälfte seines N als $NH_3$ (53, 54)

$$(H_2N)_2SO_2 + OH^- \longrightarrow H_2N\text{-}SO_3^- + NH_3$$

Aus Acetonitril wird unter gleichen Bedingungen nur etwas über 1/3 seines Stickstoffes als $NH_3$ frei, so daß Acetonitril bei der Hydrolyse von I nicht entstanden sein kann. Dagegen wird aus Acetamid bei der Verseifung mit Alkalilauge quantitativ $NH_3$ entbunden.

$$H_3C\text{-}CO\text{-}NH_2 + OH^- \longrightarrow H_3C\text{-}COO^- + NH_3$$

Die alkalische Hydrolyse entspricht somit der Bruttogleichung

$$H_3C\text{-}C(=NH_2^+Cl^-)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + 3\ OH^- \longrightarrow H_2N\text{-}SO_3^- + 2\ NH_3 + H_3C\text{-}COO^- + Cl^-$$

Beim Behandeln von I mit alkalischer Hypobromitlösung werden 2/3 seines Gesamt-N frei. Acetamid reagiert zwar mit Hypobromit und unterliegt bei 70 $^{o}$ dem Carbonsäureamidabbau nach Hofmann (55, 56, 57, 58), es findet jedoch keine $N_2$-Entwicklung statt. Nach Joseph (60) läßt sich der Gesamtstickstoff von Sulfamid mit Hypobromit gasvolumetrisch bestimmen

$$(H_2N)_2SO_2 + 3\ Br_2 + 8\ OH^- \longrightarrow N_2 + SO_4^{2-} + 6\ H_2O + 6\ Br^-$$

Der gasvolumetrisch erfaßte N-Anteil stammt somit aus dem Sulfamid. Auch diese Reaktion spricht für einen alkalischen Zerfall:

$$H_3C\text{-}C(=NH_2^+Cl^-)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + OH^- \longrightarrow (H_2N)_2SO_2 + H_3C\text{-}CO\text{-}NH_2 + Cl^-$$

## Sulfamido-acet-immonium-chlorid in Pyridin

Beim Schütteln von I in kaltem Pyridin entsteht einerseits Sulfamid (50 %), andererseits N-Amino-sulfonylacetamidin (II), $H_3C\text{-}C(=NH)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2$, ( ~ 35 %). Sulfamid kann aus dem Rückstand, der nach Abdunsten des Pyridins

verbleibt, durch Extraktion mit Methylacetat, II aus dem Extraktionsrückstand durch Ausziehen mit Methanol gewonnen werden.

$$2H_3C\text{-}C(=NH_2^{+}Cl^{-})NHSO_2NH_2 \begin{cases} \xrightarrow{50\,\%} (H_2N)_2SO_2 + CH_3CN + C_5H_5N \,.\, HCl \\ \xrightarrow[35\,\%]{} H_3C\text{-}C(=NH)NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + C_5H_5N \,.\, HCl \end{cases}$$

Der Zerfall in Sulfamid und Acetonitril ist durch den stärkeren nucleophilen Charakter des Pyridins zu erklären, das am elektrophilen C-Atom der polaren $-C(=N-)NH_2$ Bindungen angreift. Sulfamid entsteht dabei aus II.

In siedendem Pyridin ($\sim 115\,^{o}$) ist I völlig in $CH_3CN$ und Sulfamid zerfallen, das nach Kirssanow und Solotow (49) unter $NH_3$Abspaltung zum Imido-disulfamid kondensiert wird.

Aus den Reaktionen von I ergibt sich als Struktur

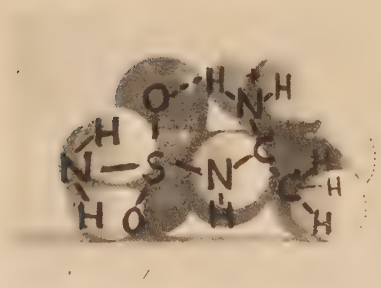


Abb. 3

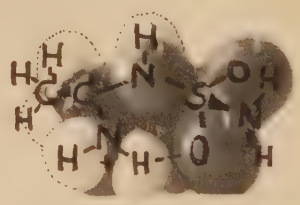
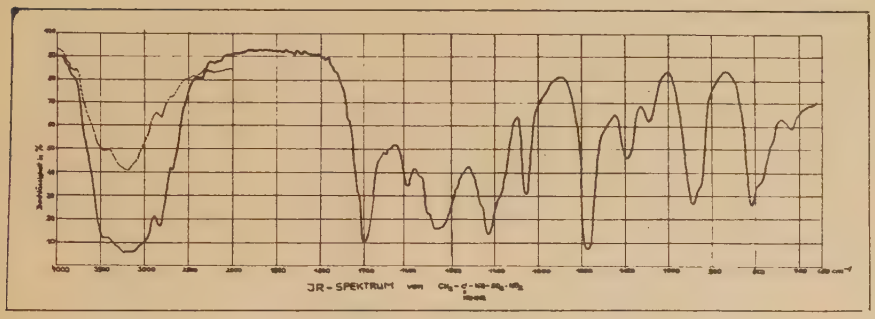


Abb. 4

die eines Sulfamido-acet-immonium-chlorids. Herrn Prof. Dr. Fießelmann vom hiesigen Institut für Organische Chemie danken wir für die von ihm vorgeschlagene Benennung des neuen Körpers.

Im IR-Spektrum (IR 1) treten die Schwingungen folgender Atomgruppierungen auf:

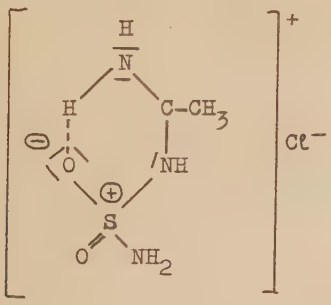
NH, CH, C-N, $-SO_2-$, N-C=N, N-S-N




IR 1

Aufnahme und Auswertung der IR-Spektren besorgte Herr Dr. E. Lindner im hiesigen Institut für Anorganische Chemie (Vorstand Prof. Dr. Ing. Behrens). Ihm sowie Herrn Prof. Behrens wird dafür sehr herzlich gedankt.

Demnach liegt im Sulfamido-acet-immonium-chlorid sehr wahrscheinlich ein durch Wasserstoffbrückenbindung gebildeter Sechsring vor (ausführlicher siehe Seite 91 ).



N-Amino-sulfonyl-acetamidin, $H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2$

Versetzt man die etwa 15proz. methanolische Lösung von Sulfamido-acet-immonium-chlorid, $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NHSO_2NH_2$ mit der berechneten Menge etwa 12proz., absolut methanolischer KOH, so fällt KCl aus. Nach dessen Abtrennung hat man eine methanolische Lösung des freien N-Amino-sulfonyl-acetamidins, $H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2$ (II), das beim Abdunsten des Methanols auf etwa 1/4 des Volumens bei Raumtemperatur im Vakuum ausfällt und, aus Acetonitril umkristallisiert, farblose Kristalle bildet. Ausbeute 55 %; Schmp: 125 ° - 130 ° (Zersetzung ab 120 °)

$$H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2 + KOH \xrightarrow{CH_3OH} H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2 + KCl$$

gut löslich in $CH_3OH$, $C_2H_5OH$, Pyridin; Acetonitril nimmt II zu einer etwa 1 - 2proz. Lösung bei Raumtemperatur auf, während man in der Siedehitze etwa 15 - 20proz. Lösungen erhält. Aus heißem Eisessig (~ 120 °) läßt sich II nur mit erheblichen Verlusten umkristallisieren. Unlöslich ist die Verbindung in Äther, Benzol, $CHCl_3$, $CCl_4$, Methylacetat.

Bei der Hydrolyse in siedender 2n NaOH werden 2/3 des Gesamt-N als $NH_3$ entbunden.

$$H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2 + 2\ OH^- + H_2O \longrightarrow H_2NSO_3^- + 2\ NH_3 + H_3C-COO^-$$

Während I in heißem $CH_3CN$ (~ 82 °) nicht mit $SO_2Cl_2$ reagiert, wird aus II und $SO_2Cl_2$ (Molverhältnis 1 : 1) in siedendem Acetonitril nach Aufarbeitung mit $NH_3/H_2O$ das bekannte (51, 59) Sulfamid-monosulfonat, $H_2N-SO_2-N(NH_4)SO_3NH_4$ in etwa 50proz. Ausbeute erhalten:

$$H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2 + SO_2Cl_2 \longrightarrow (H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH-SO_2Cl) + HCl$$

$$(H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH-SO_2Cl) + 2\ H_2O + 3\ NH_3 \longrightarrow H_2N-SO_2-N(NH_4)-SO_3NH_4 + NH_4Cl + H_3C-CO-NH_2$$

In der Reihe der Sulfanomidine wurden 1943 von Barber (63) die beiden Isomeren Formen

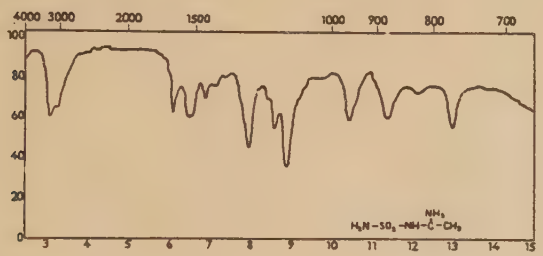
$R-C(-NH_2)=N-SO_2-R$ (a) und $R-C(=NH)NH-SO_2-R$ (b)

isoliert. Wir können daher auch bei II die beiden Tautomeren

$H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2$ und $H_3C-C(-NH_2)=N-SO_2-NH_2$

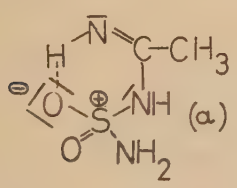
annehmen.

Das IR-Spektrum (IR 2) zeigt folgende Banden:
NH, CH, C=N, C-N, $-SO_2-$, N-C=N, N-S-N

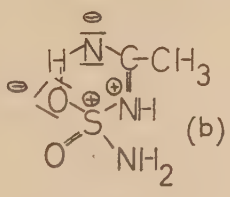



IR 2

Die genauere Diskussion wurde wie bei I von Herrn Dr. E. Lindner durchgeführt und spricht für folgende mesomeren Grenzformeln eines durch Wasserstoff-brückenbindung gebildeten Sechsringes; die möglicherweise auch die Stabilität der Substanz im Vergleich zum Acetamidin erklären können:




(a)




(b)

wobei (b) die größere Bedeutung zukommen soll.

## Vergleich zwischen

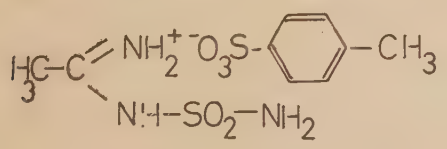
| Acetamidin | und | N-Amino-sulfonyl-acetamidin |
|---|---|---|
| $H_3C-C(=NH)NH_2$ | | $H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2$ |
| Frei nicht beständig | | Bis 120 ° beständige, nicht hygroskopische, kristalline Substanz Schmp: 125 ° - 130 ° |
| In wässeriger Lösung starke Base (8) | | Reagiert in wässeriger Lösung neutral und hydrolysiert bei Raumtemperatur langsam in Sulfamid und Acetamid |
| Zerfällt bei gelindem Erwärmen der wässerigen Lösung in $NH_3$ und Essigsäure (8) (entspricht der alkalischen Hydrolyse | | Heiße alkalische Hydrolyse zu Amidosulfat, Acetat und $NH_3$ |
| | | Aus Acetonitril umkristallisierbar |
| Acetamidin-hydro-chlorid | | Sulfamido-acet-imonium-chlorid |
| $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH_2$ | | $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$ |
| Hygroskopische Kristalle vom Schmp 164 ° - 166 ° (Pinner -1- und unser Präparat - 110, 47) 177 ° (Barnes et al - 12) | | Schwach hygroskopische Kristalle, Schmp 157 ° - 160 °; thermischer Zerfall ab 120 ° |

| Acetamidin-hydrochlorid | Sulfamido-acet-immonium-chlorid |
|---|---|
| (1) wässerige Lösung reagiert stark sauer | |
| Leicht löslich in kaltem $CH_3OH$, $C_2H_5OH$, unlöslich in Äther | Aus Eisessig umkristallisierbar |
| Zerfällt thermisch in $CH_3CN$ und $NH_4Cl$ | Thermischer Zerfall läuft ab 120 ° über eine Vielzahl von Produkten ab |
| Pikrat des Acetamidins<br>$H_3C-C(=NH_2^+OC_6H_4(NO_2)_3^-)NH_2$<br>Aus wässeriger Lösung des Hydrochlorids mit Pikrinsäure zu erhalten.<br>Schmp: 252 ° (13) | Liefert kein schwerlösliches Pikrat aus wässeriger Lösung |
| Acetamidin-p-toluol-sulfonat | Sulfamido-acet-immonium-p-toluol-sulfonat |
| $H_3C-C(=NH_2^+O_3S-C_6H_4-CH_3)NH_2$ | $H_3C-C(=NH_2^+O_3S-C_6H_4-CH_3^-)NHSO_2NH_2$ |
| Schmp: 193 ° (17) | Schmp: 168 ° - 169 ° |

Sulfamido-acet-immonium-bromid, $H_3C-C(=NH_2^+Br^-)NH-SO_2-NH_2$

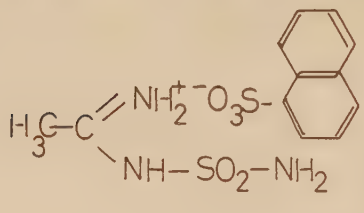
wird aus Sulfamid, Acetonitril und HBr mit ~17 % Ausbeute als farblose Kristalle, Schmp: 155 °, erhalten.

Sulfamido-acet-immonium-p-toluol-sulfonat,



p-Toluol-sulfonsäure, $H_3C-C_6H_4-SO_3H$, verdrängt HCl aus dem Chlorid beim Eindunsten der vereinigten methanolischen Lösungen. Extrahiert man den Rückstand mit Methanol/Äther (1 : 4), so hinterbleibt Sulfamido-acet-immonium-p-toluol-sulfonat. Ausbeute: ~ 32 %; Schmp: 168 ° - 169 °.

Sulfamido-acet-immonium- α-naphthyl-sulfonat,

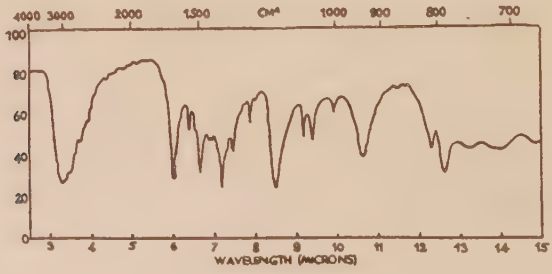



wird analog aus Naphthalinsulfonsäure, $C_{10}H_8SO_3H$, und Sulfamido-acet-immonium-chlorid in Methanol erhalten. Ausbeute etwa 17 %; Schmp: 174 ° - 175 °.

Sulfamido-prop-immoniumchlorid, $H_3C-CH_2-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$

Das höhere Homologe des Acetonitrils, das Propionitril, $H_3C-CH_2-CN$, bildet mit Sulfamid und ClH stäbchenförmige Kristalle von $H_3C-CH_2-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$ (IR 3); Schmp: 160 - 162 ° Ausbeute: ~ 40 %

IR 3



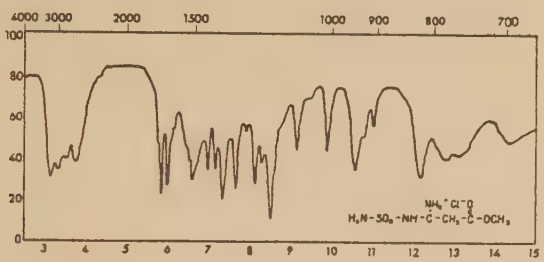
Sulfamido-carbo-methoxy-acet-immonium-chlorid,

$H_3C-O-CO-CH_2-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$

Auch Alkyl-carboxynitrile lagern sich an Sulfamid bei Gegenwart von HCl an. So erhielten wir mit Cyanessigsäure-methylester nach

$$H_3CO-CO-CH_2CN+(H_2N)_2SO_2+HCl \longrightarrow H_3CO-CO-CH_2-C(=NH_2^+Cl^-)NHSO_2NH_2$$

Sulfamido-carbo-methoxy-acet-immonium-chlorid, (IR 4), in 45 % Ausbeute; Schmp: 120 ° - 125 °




IR 4

Sulfamido-carbo-äthoxy-acet-immonium-chlorid

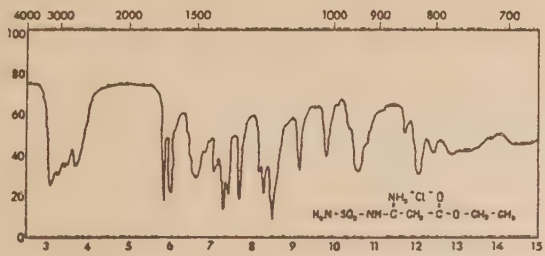
$H_3C-CH_2-O-CO-CH_2-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$

wurde mit 25 % Ausbeute nach

$$C_2H_5O-CO-CH_2CN+(H_2N)_2SO_2+HCl \longrightarrow C_2H_5O-CO-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$$

gewonnen. Schmp: 124 °

IR Spektrum von Sulfamido-carboäthoxy-acet-immonium-chlorid




IR 5

Umsetzung von substituierten Sulfamiden mit $CH_3CN$ und HCl

Es gelang nicht, substituierte Sulfamide, wie Monobutylsulfamid $C_4H_9$-NH-$SO_2$-$NH_2$, sym. Dibutylsulfamid ( $C_4H_9NH)_2SO_2$ und asym. Dimethylsulfamid ,$(H_3C)_2N$-$SO_2$-$NH_2$, an $CH_3CN$ bei HCl Gegenwart zu addieren. Sterische Hinderungen kommen, wie man sich am Kalottenmodell veranschaulichen kann, nicht in Frage. Bei den alkylsubstituierten Sulfamiden bewirkt die im Vergleich zu Wasserstoff geringere Elektronenaffinität der Alkylreste einen +I-Effekt; die Basizität der $NH_2$Gruppe wird erhöht. Zur ungefähren Angabe der Größe des Effektes sei auf die Messungen von H. C. Brown et al. (156) über den Einfluß der Methylgruppe auf die Basizität von Amin-N an Addukten von $B(CH_3)_3$ mit $NH_3$ oder $CH_3NH_2$ und $(CH_3)_2NH$ verwiesen. Sie untersuchten die Dissoziationskonstanten dieser Additionsverbindungen im gasförmigen Zustand bei 100 °. Durch Erhöhung der Elektronendichte am N-Atom nimmt die Stabilität der Addukte zu.

| | $H_3N$-$B(CH_3)_3$ | $H_3C$-$NH_2$-$B(CH_3)_3$ | $(H_3C)_3NH$-$B(CH_3)_3$ |
|---|---|---|---|
| Dissoz. Konst.: | 4,6 | 0,0350 | 0,0214 |

Umsetzung von Harnstoff mit $CH_3CN$ und HCl

Versuche, aus Harnstoff, Acetonitril und HCl ein Acet-immonium-chlorid des Harnstoffes darzustellen, scheiterten. Die Umsetzungen führten nur zu dem bereits bekannten (72, 73) Harnstoff-hydrochlorid, $(H_2N)_2CO$ . HCl, vom Schmp: 37 ° - 40 ° und dem hygroskopischen Diharnstoffhydrochlorid, 2 $(H_2N)_2CO$ . HCl, Schmp: 95 ° - 98 °.

Arbeitet man mit $SC(NH_2)_2$, so gelangt man zum $SC(NH_2)_2$ . HCl (75, 76).

Methyl-mercapto-N-amino-sulfonyl-form-amidinium-chlorid,
$H_3C-S-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$

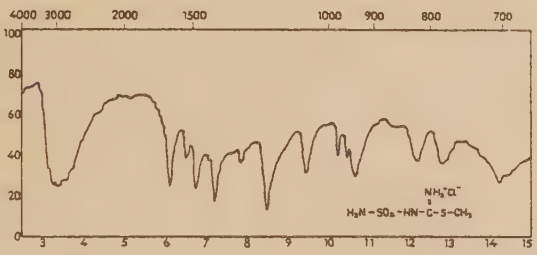
Das einfachste Amidin, das sich von Methylrhodanid ableitet, ist S-Methyl-iso-thioharnstoff, $H_3C-S-C(=NH)NH_2$. Arndt (88) erhielt es 1921 durch Anlagerung von $H_3C-SH$ an Cyanamid

$$H_2N-CN + H_3C-SH \longrightarrow H_2N-C(=NH)S-CH_3$$

Es gelang nun, HCl und Sulfamid mit Methylrhodanid statt $CH_3CN$ umzusetzen. Unter Feuchtigkeitsausschluß kristallisiert aus einer Lösung von ClH und Sulfamid in $CH_3SCN$ in etwa 2 Tagen die sehr feuchtigkeitsempfindliche, frisch bereitet farblose, doch übelriechende Substanz mit 25 % Ausbeute

$$H_3C-SCN + (H_2N)_2SO_2 + ClH \longrightarrow H_3C-S-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$$

Im IR-Spektrum (IR 6) treten die NH, CH, C=N, $SO_2$, N-C=N und N-S-N-Banden auf




IR 6

In $CH_3OH$, $C_2H_5OH$, Methyl- Äthyl-acetat, $H_2O$ löst sich die Verbindung unter Zerfall; unlöslich in Äther, Aceton, Tetrahydrofuran. Bei Versuchen, das Amidin-hydro-chlorid in ähnlicher Weise wie Sulfamido-acet-immonium-chlorid aus

Alkohol mit Äther umzufällen, wird nur Sulfamid zurückerhalten. Durch Extraktion mit Äther kann die Verbindung gereinigt werden. Trocknung im Hochvakuum führt zur Entfernung von Lösungsmittelresten. Selbst unter Stickstoff zersetzt sich die Verbindung langsam.

## Sulfamid und Sulfurylchlorid in Acetonitril

Sulfamid mit Sulfurylchlorid umzusetzen, ist oft vergeblich versucht worden. Erst Bencker, Leiderer und Meuwsen (131) beobachteten 1962, daß Sulfamid in siedendem Acetonitril ($\sim 82\ ^{o}$) sich mit $O_2SCl_2$ unter HCl-Abspaltung umsetzt. Beim Aufarbeiten erhält man nach $NH_3$Zusatz das in kaltem Wasser nur zu etwa 2 % lösliche $(NH_4NSO_2)_4$:

$$2\ SO_2(NH_2)_2 + 2\ SO_2Cl_2 \xrightarrow[CH_3CN]{18\ h/95\ ^{o}} (O_2SNH)_4 + HCl$$

Das $NH_4^+$Salz wurde in das $Ag^+$Salz überführt, dieses in die $CH_3$- bzw. $C_2H_5$Verbindung vom Schmp. 208 $^{o}$ bzw. 240$^{o}$ (Zers.). Das Methyl-Derivat erwies sich als tetramer.

Appel und Goehring (82) gewannen erstmals aus der Umsetzung zwischen $SO_3$ und $NH_3$ in Nitromethan wenig des in heißem Wasser unlöslichen $AgNSO_2$, das in die Methylverbindung (Schmp: 212 $^{o}$) überführt wurde. Nach kryoskopischen und ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen war die $CH_3$Verbindung tetramer.

Bencker, Leiderer und Meuwsen haben noch keine Angaben über den Reaktionsablauf zwischen Sulfamid und $SO_2Cl_2$ in siedendem $CH_3CN$ gemacht; dies sollte jetzt nachgeholt werden.

Umsetzung von $SO_2Cl_2$ mit $(H_2N)_2SO_2$ (Molverh. 1 : 1) in $CH_3CN$

Bei Raumtemperatur tritt auch nach 19 h Schütteln zwischen $SO_2Cl_2$ und Sulfamid in $CH_3CN$ keine Reaktion ein. Auch Sulfaminsäurechlorid, $H_2N-SO_2Cl$ reagiert nach Appel und Berger (11) erst in siedendem Acetonitril mit Sulfamid. Dagegen erhielt Danner aus Harnstoff schon bei 20 ° mit $SO_2Cl_2$ in $CH_3CN$ den Sulfuryldiharnstoff, $SO_2(NHCONH_2)_2$ (24).

Bencker, Leiderer und Meuwsen gewannen nach 18 h Erhitzen von Sulfamid mit $SO_2Cl_2$ in siedendem $CH_3CN$ durchschnittlich 30 % Ausbeute an Ammoniumtetrasulfimid, $(NH_4NSO_2)_4$.

Das nach diesen Umsetzungen abdestillierte $CH_3CN$ enthielt noch $SO_2Cl_2$. Man kann annehmen, daß die zur Umsetzung angebotene Sulfamidmenge nicht ausreiche. Der bei der Umsetzung

$$2\ SO_2Cl_2 + 2\ (H_2N)_2SO_2 \text{ --- } (SO_2NH)_4 + 4\ HCl$$

freigesetzte HCl entweicht zum Teil. Er kann aber auch teilweise von Sulfamid in Acetonitril abgefangen werden. Sulfamid kann mit HCl zu 13 % zum Imidodisulfamid kondensiert werden

$$2\ (H_2N)_2SO_2 + HCl \longrightarrow HN(SO_2NH_2)_2 + NH_4Cl$$

Das so verbrauchte Sulfamid geht für die Bildung von $(NH_4NSO_2)_4$ jedoch nicht verloren. Siegelin (19) erhielt aus Imidodisulfamid in siedendem $CH_3CN$ mit etwa 10 % Ausbeute Tetrasulfimid; bei Anwesenheit von Sulfurylchlorid steigerte sich diese auf etwa 60 %.

Setzt man das $NH_4$Tetrasulfimid mit $SO_2Cl_2$ in siedendem $CH_3CN$ um, so tritt teilweise Zersetzung ein. Nach 24 h werden noch 20 - 25 % Tetrasulfimid zurückgewonnen. Diese Menge entspricht etwa der, die bei den Umsetzungen zwischen Sulfamid

und Sulfurylchlorid im Molverhältnis 1 : 1 erhalten wird.

Führt man die Reaktion von Sulfamid mit Sulfurylchlorid im Molverhältnis 1 : 2, also der doppelten Molmenge Sulfurylchlorid durch, so werden nur etwa 1 - 2 % $(NH_4NSO_2)_4$ erhalten. Bei seiner Darstellung muß also überschüssiges $SO_2Cl_2$ vermieden werden.

Vollzieht man nun die Umsetzung von $SO_2Cl_2$ mit $SO_2(NH_2)_2$ im Molverhältnis 1 : 3 in siedendem $CH_3CN$, so tritt nach etwa 2 - 2,5 h Abscheidung ein. Nach 20 h Sieden beendet man die Umsetzung und destilliert Acetonitril ab. Zum Rückstand fügt man 20 m $NH_3/CH_3OH$, destilliert $CH_3OH$ ab und nimmt in siedend heißem Wasser zu einer neutralen oder schwach ammoniakalischen Lösung auf. Beim Abkühlen gewinnt man $(NH_4NSO_2)_4$ mit etwa 60 % Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte $SO_2Cl_2$, oder 20 % Ausbeute, bezogen auf Sulfamid. Das nach der Umsetzung zurückgewonnene $CH_3CN$ ist frei von $SO_2Cl_2$; das Sulfamid ist nur noch chromatographisch in geringer Menge nachweisbar. Neben Tetrasulfimid sind im Chromatogramm $NH_4$ Imidodisulfamid, $NH_4N(SO_2NH_2)_2$, Sulfamid-mono-sufonat, $H_2N-SO_2-N(NH_4)SO_3NH_4$, Sulfamid-disulfonat $(NH_4O_3SNH)_2SO_2$, $NH_4$-Trisulfimid, $(NH_4NSO_2)_3$, Poly-sulfimid-sulfonate, $H_4N-SO_3-(NH-SO_2)_nNH_2$ zu erkennen.

Um die langkettigen Verbindungen möglichst zu unterdrücken, wird die Umsetzung von Sulfamid mit zutropfendem $SO_2Cl_2$, also größerer Verdünnung vollzogen. Daher spielt das Verdünnungsprinzip nach Ruggli, Carotheers, Stoll und Ziegler (20) eine Rolle. $(SO_2NNH_4)$ muß aus einer langkettigen Verbindung entstehen. Die genannten Autoren beeinflussen den Reaktionsverlauf bei der Synthese makrozyklischer organischer Verbindungen durch Konzentrationsänderungen. Da eine zum Ringschluß führende Reaktion monomolekular ist, ändert sich bei Verdünnung die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens der

beiden aktiven Gruppen in ein und derselben Verbindung nicht. Bei einer bimolekularen Verknüpfung zu Ketten nimmt die Möglichkeit der Kettenverlängerung mit steigender Verdünnung ab (21).

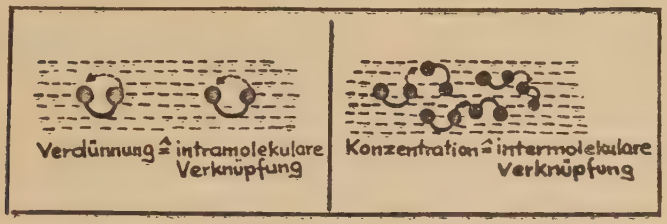



Abb. 5

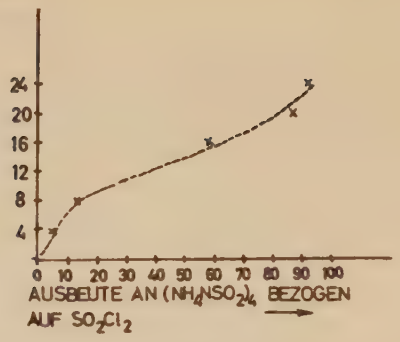
Betrachtet man die Tetrasulfimid-Ausbeuten, die mit verschiedenen Molverhältnissen bei zutropfendem $SO_2Cl_2$ erhalten werden, so ergibt sich die folgende Übersicht:

| Mol-Verh. $(H_2N)_2SO_2$ : $SO_2Cl_2$ | $(NH_4NSO_2)_4$ Ausbeute bezogen auf $(H_2N)_2SO_2$ | $SO_2Cl_2$ |
|---|---|---|
| 1 : 2 | 1 - 2 % | 0,5 - 1 % |
| 1 : 1 | 30 % | 30 % |
| 2 : 1 | 35 % | 70 % |
| 3 : 1 | 30 % | 90 % |

Steigerung der Ausbeute über die angegebenen Werte hinaus gelang trotz vieler Abwandlungen in der Durchführung nicht. Auch die Abhängigkeit der $(NH_4NSO_2)_4$ Ausbeute beim Molverhältnis 3 : 1 von der Reaktionszeit wurde geprüft. Eine Übersicht gibt die folgende Tabelle:

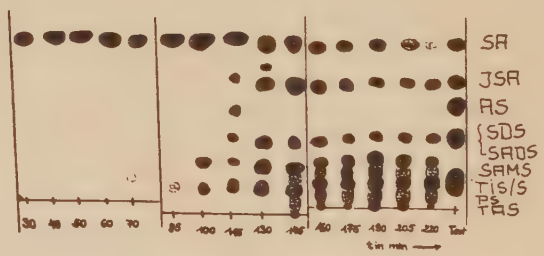
| Reaktionszeit in Stunden | $(NH_4NSO_2)_4$ Ausbeute in % |
|---|---|
| 4 | 5 |
| 8 | 13 |
| 16 | 58 |
| 20 | 87 |

Abhängigkeit der $(NH_4NSO_2)_4$-Ausbeute von der Reaktionszeit




Um Einblick in den zeitlichen Ablauf der $(NH_4NSO_2)_3$-Synthese zu bekommen, wurde der Reaktionsablauf chromatographisch verfolgt. Es ergab sich dabei folgendes Bild (CH 1, CH 2):

Etwa 1 h nach Beginn der $SO_2Cl_2$-Zufuhr (100 min nach Beginn der Probenentnahme für die Chromatographie) tritt Sulfamidmonosulfonat (SAMS) aus, das im Umsetzungsgemisch wohl als Sulfochlorid vorliegt.




1 1/4 Stunden nach Beginn finden sich auch Imidodisulfamid (ISA), Amidosulfat (AS), Sulfamid-disulfonat (SADS). Nach 1 3/4 h erscheinen $-(O_2S-NH)-$Ketten (PS) und Tetrasulfimid (TAS). Sulf-

amid nimmt immer mehr ab. Nach 6 h verschwindet auch Imido-disulfamid. Verbunden mit der Tetrasulfimid-Zunahme nehmen die kurzkettigen Moleküle immer mehr ab.

Faßt man zusammen, so laufen bei der Umsetzung von Sulfamid mit Sulfurylchlorid zum Tetrasulfimid nebeneinander zahlreiche Reaktionen ab:

Zunächst entstehen die noch unbekannten Sulfamid-sulfonsäurechloride

$$(H_2N)_2SO_2 + SO_2Cl_2 \longrightarrow H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}SO_2Cl + HCl$$

$$(H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}SO_2Cl) + SO_2Cl_2 \longrightarrow ClSO_2\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}SO_2Cl + HCl$$

Sulfamidmonosulfonsäurechlorid reagiert weiter mit Sulfamid zum Sulfuryldisulfamid

$$H_2N\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}SO_2Cl + (H_2N)_2SO_2 \longrightarrow SO_2(NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + HCl$$

Dieses kann sich nach Meuwsen und Papenfuß (22) sowie Kaiser (25) mit $SO_2Cl_2$ zum Tetrasulfimid umsetzen

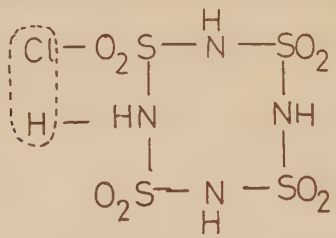
$$SO_2(NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + SO_2Cl_2 \longrightarrow (SO_2NH)_4 + 2\ HCl$$

oder unter $NH_3$Abspaltung bei Anwesenheit von HCl den Trisulfimid-ring schließen (22)

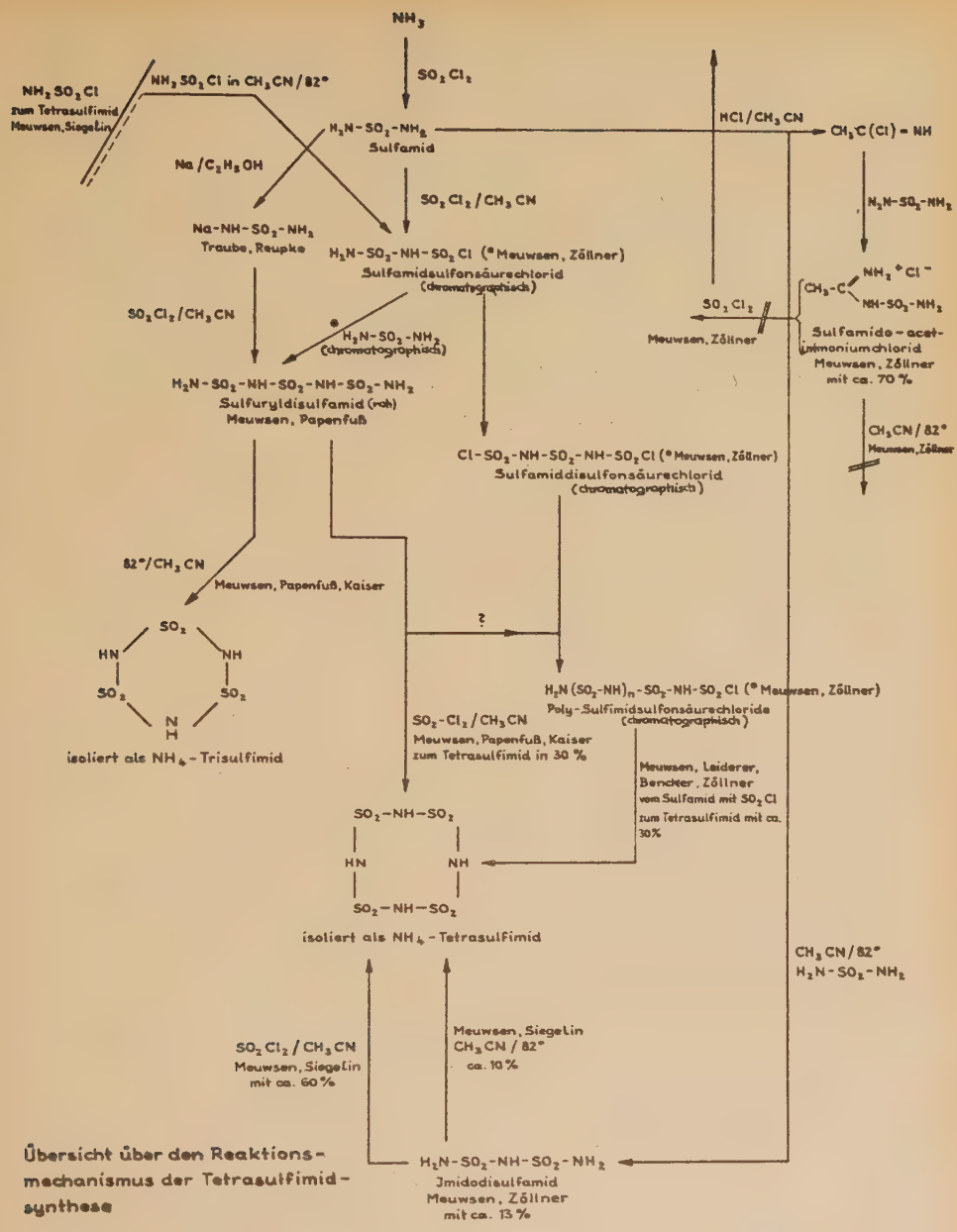
$$O_2S(NH\text{-}SO_2\text{-}NH_2)_2 + HCl \longrightarrow (O_2SNH)_3 + NH_4Cl$$

Siegelin (19) gelang es, Imido-disulfamid mit $SO_2Cl_2$ in Tetra-sulfimid überzuführen:

Als letzter Reaktionsschritt wird bei allen Umsetzungen, die in diesem Gemisch zum Tetrasulfimid führen, ein Ringschluß des unbekannten Tri-imido-disulfonsäure-chlorids eintreten:




Die Vielzahl der nebeneinander ablaufenden Reaktionen soll die Übersichtstafel von Seite 31 veranschaulichen.




**Übersicht über den Reaktionsmechanismus der Tetrasulfimidsynthese**

## Versuchsteil

Die Lösungsmittel Äthanol-Methanol-Methylacetat-Pyridin wurden in üblicher Weise nach den in "OrganicSolvents" (18) gesammelten Vorschriften gereinigt. Benzol, Äther und Chloroform wurden nach Hesse, Wohlleben und Daniel (67, 68, 69, 70) durch adsorptive Filtration über $Al_2O_3$ entwässert. Man verfährt dabei wie folgt (Abb. 7):

Ein zylindrisches Glasrohr (Ø 20 - 40 mm, Länge 300 - 600 mm), das an beiden Enden glatt abgeschnitten ist, steht auf einer Porzellansiebplatte. Ein Wattebausch, der in das Rohr gleichmäßig eingedrückt wird, schließt es am unteren Ende ab. $Al_2O_3$ (Fa. M. Woelm, Eschwege, Aktivität 1) wird unter leichtem, seitlichen Klopfen trocken eingefüllt. Die Säule soll, während die Flüssigkeit passiert, auch nicht zeitweise "trockenlaufen". Die Senkung des Wassergehaltes zeigt die Tabelle nach Wohlleben (68, 69, 70) Abb. 8.

Abb. 7

| Lösungsmittel | | Wasser-gehalt % | Filtration über $Al_2O_3$ »WOELM«, Akt. I | | | Restwasser | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | g | Art | Säulen-Φ mm | % | in Fraktion ml |
| Aceton | | 0,27 | 100 | neutral | 22 | 0,08 | 50 – 250 |
| Äther | wassergesättigt | 1,28 | 100 | basisch | 22 | 0,01 | 200 – 600 |
| Benzol | wassergesättigt | 0,07 | 25 | basisch | 15 | 0,004 | 100 – 2500 |
| Chloroform | wassergesättigt | 0,09 | 25 | basisch | 15 | 0,005 | 50 – 800 |
| Essigaether | wassergesättigt | 3,25 | 250 | neutral | 37 | 0,01 | 150 – 350 |

Abb. 8

Acetonitril der Firmen ID Riedel, E. de Haen, Seelze, Hannover, und E. Merck, Darmstadt, wurde gaschromatographisch auf Reinheit untersucht.

Den Herren Dr. Vitzthum und Dipl.-Chem. Hatz im hiesigen Institut für Organische Chemie (Vorstand: Professor Dr. G. Hesse) sei für Aufnahme und Deutung aller Gaschromatogramme (Gerät der Firma Perkin & Elmer, Bodenseewerk) herzlich gedankt. Die genannten Herren teilen darüber mit:

Acetonitril (I. D. Riedel, E. de Haen, Seelze, Hannover) (G CH 1)

Die Messung wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Temperatur: 100 °, Trägergas: He, Strömung: 71 ml/min, Druck: 0,3 at, Säulenlänge: 2 m, Füllung: Dinonylphthalat.

Eingesetzte Menge: 15 µ l

Empfängerempfindlichkeit: 1/1, 1/128
1/8

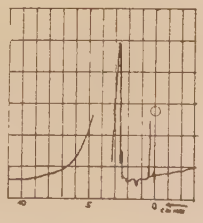
Retentionszeiten und Verunreinigungen:

0,4 min : ?

1,4 min : $H_2O$

2,1 min : ?

2,8 min : $CH_3CN$



G CH 1

Der Wassergehalt beträgt etwa 5 °/oo; wir verwendeten das Solvens ohne weitere Reinigung.

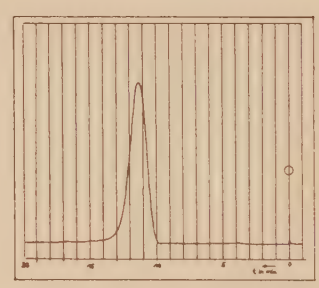
Auch $CH_3CN$ von E. Merck, Darmstadt, wurde geprüft; es war ebenso wasserfrei.

Zur Wiedergewinnung des nach den Umsetzungen durch saure Bestandteile verunreinigten $CH_3CN$ wurde wie folgt verfahren:

$CH_3CN$ wurde unter ständigem Durchmischen mit verd. NaOH bis zur Neutralisation versetzt, die wässerige Phase im Scheidetrichter abgetrennt und das zurückbleibende $CH_3CN$ jetzt über Nacht über $P_4O_{10}$ getrocknet. Danach wird mit wenig frischem $P_4O_{10}$ (etwa 5 g/l) versetzt und über eine Kolonne mit starker Rückflußquote abdestilliert. Eine weitere Destillation ohne Zusatz von Trockenmittel schloß sich an. Die gaschromatographischen Daten (G CH 2):

Temperatur: 70 °
Trägergas: He
Strömung: 6,9 ml/min
Druck: 0,33 at
Säulenlänge: 2 m
Füllung: Tetraacetylphthalat
eingesetzte Menge: 5 µl
Empfängerempfindlichkeit: 1/2

$t_{ret,CH_3CN} = 11,3$



G CH 2

In dem wiedergewonnenen Präparat ist keine Verunreinigung.

Propionitril, $C_2H_5CN$, rein (Schuchardt GmbH) wurde ohne weitere Prüfung verwandt.

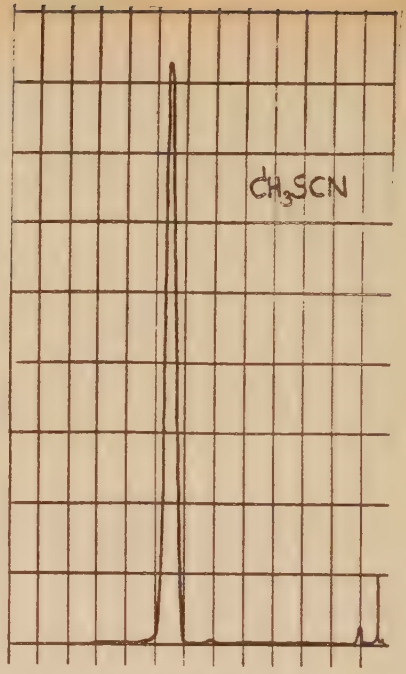
Cyanessigsäure-methylester, $NC-CH_2-CO-OCH_3$, rein, wurde von der selben Firma bezogen und ohne weiteres zur Umsetzung herangezogen.

Cyanessigsäure-äthylester, $NC-CH_2-CO-OC_2H_5$, Reinheit LAB, der Firma E. Merck, Darmstadt, wurde gaschromatographisch geprüft (G CH 3) und trotz geringer Verunreinigungen ohne weiteres verwendet.
Eingespritzte Menge: 5 µl
Trägergas: He
Strömung: 50 ml in 31 sec
Temperatur: 170 °
Druck: 0,55 atü
Säule: Länge 2 m
Füllung: Didecylphthalat
Det. Spannung: 5 V
Empfindlichkeit: 2

G CH 3

Methylrhodanid, $CH_3SCN$ (62, 71). 97 g (1 Mol) KSCN wurden in 50 ml $H_2O$ gelöst und im Verlauf von 15 min drei Portionen von insgesamt 125 g (1 Mol) Dimethylsulfat, $(CH_3O)_2SO_2$, unter kräftigem Rühren und Eiskühlung zugefügt. Nach kurzem Erwärmen und Durchmischen im kochenden Wasserbad wird das Ganze in einen Scheidetrichter gebracht. Dabei sammelt sich das gebildete $CH_3SCN$ als leichte Ölschicht oben; es wird abgetrennt, mit $CaCl_2$ über Nacht getrocknet und destilliert. Die Ausbeute beträgt 59 g (80 - 81 %) (G CH 4)

Eingespritzte Menge: 5µl
$CH_3SCN$
Temperatur: 121 °
Trägergas: He
Druck: 2 atü
Säule: Länge 4 m
Füllung: Polyäthylenglykol
Empfindlichkeit: 8
$CH_3SCN$ ($t_{ret}$ = 7,6 min)
ist rein




G CH 4

Harnstoff, Thioharnstoff und Urethan wurden ohne weitere Reinigung verwandt. Für Leitfähigkeitsmessungen wurde zweimal langsam über eine Kolonne destilliert. Bei der zweiten Destillation durchperlte trockener $N_2$ das $SO_2Cl_2$. Ausbeute: 60 - 70 %.

Chlorwasserstoff wurde freundlicherweise von der BASF, Ludwigshafen, kostenlos überlassen, wofür herzlich gedankt sei.

Bromwasserstoff (74); zu 1 Gew.Teil roten P und 2 Gew. Teilen $H_2O$, in einem Kolben mit Gasableitungsrohr befindlich, tropft man aus einem Tropftrichter langsam 10 Gew. Teile Brom (1 ml = 3 g Brom). Von mitgerissenen $Br_2$-Dämpfen befreit man das Gas in einem mit feuchtem roten P auf Glaswolle beschickten U-Rohr. Der BrH wird in einem mit flüssiger Luft gekühlten Schlenkrohr kondensiert.

Sulfamid, $(H_2N)_2SO_2$; tropft man $SO_2Cl_2$, gelöst in abs. $CH_2Cl_2$ zu flüssigem $NH_3$, so entsteht Sulfamid (48).

Aus dem getrockneten Reaktionsgut wird $(H_2N)_2SO_2$ mit heißem Methylacetat extrahiert. Ausbeute: 55 - 60 %. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus Methylacetat um. Schmp: 91 ° bis 92 °.

"Sulfamid purum" der Fluka AG, Buchs, Schweiz, enthielt noch Reste organischer Lösungsmittel sowie geringe mechanische Verunreinigungen. Sein Schmp: 91 ° - 94 °. Es ist $Cl^-$frei. Gehaltsbestimmungen wurden nach Joseph (60) gasvolumetrisch durch Umsetzung mit alkalischer Hypobromitlösung durchgeführt - 1 ml $N_2$ = 4,3 mg $(H_2N)_2SO_2$. Es erwies sich als 98,5 prozentig und wurde so für die Umsetzung verwendet.

<u>Kalium-imido-disulfamid,</u> $KN(SO_2NH_2)_2$ wird nach Joseph (66) dargestellt. Durch eine Lösung von 48,0 g (0,5 Mol) Sulfamid in 500 ml 0,5 n KOH leitet man solange $H_2O$-Dampf, bis kein $NH_3$ mehr entweicht. Bei 40 ° und 12 - 15 Torr wird die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und $KN(SO_2NH_2)_2$ durch Methanol als schuppige Substanz abgeschieden. Mit Methanol und Äther wäscht man nach. Ausbeute: 45 - 50 g (84 - 94 %).

160,0; 83,5 mg Sbst. 341,7; 184,1 mg $BaSO_4$

$KN(SO_2NH_2)_2$ Ber: S 30,0

(213) Gef: 29,3; 30,3

<u>Imido-disulfamid,</u> $HN(SO_2NH_2)_2$ stellten wir nach Leiderer (65) durch 4stündiges Schütteln von 21,3 g (0,1 Mol) $KN(SO_2NH_2)_2$ mit 200 ml einer 10proz. absolut-methanolischen HCl dar. Man filtriert von KCl und destilliert $CH_3OH$ und überschüssigen ClH bei etwa 21 ° und 12 - 15 Torr. Der Rückstand wird mit 30 ml Aceton aufgenommen und filtriert. In 400 ml abs. Benzol eingetropft, erhält man sich gut absetzende Kristallblätter, die über KOH im Vakuum getrocknet werden. Schmp: 159 °

312,5; 131,2 mg Sbst. benötigen 17,3; 7,3 ml 0.1 n NaOH

Gef: 308,0; 128,1 mg $HN(SO_2NH_2)_2$

Ammonium-trisulfimid, $(NH_4NSO_2)_3$ wird nach Joseph (68) durch thermische Umlagerung von Sulfamid (2,0 g - 208 mMol je Reagensglas) bei genauer Temperaturkontrolle erhalten. Im Verlauf 1 h heizt man im Ölbad auf 92 ° (Schmp.). In weiteren 2 h steigert man auf 180 ° und dann auf 200 °, wo man 4 h hält. Die erhaltenen Schmelzen werden in je 5 ml $H_2O$ aufgenommen und filtriert. Beim Zutropfen von $CH_3OH$ zu den vereinigten Filtraten scheidet sich $(NH_4NSO_2)_3$ mit 90 - 92 % Ausbeute ab.

107,1; 85,7 mg Sbst. 258,3; 207,1 mg $BaSO_4$
87,1; 95,2 mg Sbst. 11,8; 12,75 ml 0.1n $H_2SO_4$

| | | |
|---|---|---|
| $(NH_3HNSO_2)$ | Ber: S : 33,4 | $N_{NH_4^+}$ : 18,8 |
| 96 | Gef: 33,2; 33,3 | 18,7; 19,0 |

Dimethyl-sulfamin-säurechlorid, $(CH_3)_2N-SO_2Cl$ (77, 54)

Man läßt unter Wasserausschluß zu 65 g (0,8 Mol) $(CH_3)_2NH_2$ Cl 216 g (1,6 Mol) frisch destilliertes $SO_2Cl_2$ auf einmal zulaufen. Dann wird 18 h auf 65 ° und schließlich 2 h auf 90 ° am Rückflußkühler erhitzt. HCl entweicht in Strömen. Das Reaktionsgut wird im Ölbad destilliert, wobei überschüssiges $O_2SCl_2$ mit dem Vorlauf übergeht. Die Rohausbeute beträgt 107 g Sdp: 74 - 78 °/12 Torr. Durch nochmaliges Destillieren erhält man die reine Verbindung. Ausbeute 90 g (etwa 80 %); Sdp. 73 - 74 °/12 Torr.

248,7; 122,6 mg Sbst. benötigen 16,95; 7,46 ml 0.1 n $SO_4H_2$

| | | |
|---|---|---|
| $(CH_3)_2SO_2Cl$ | Ber: | N 9,8 |
| (144) | Gef: | 9,7; 9,7 |

Asym. Dimethylsulfamid, $(CH_3)_2N-SO_2-NH_2$ (54)

Über 14,4 g (0,1 Mol) $(CH_3)_2N-SO_2Cl$, das sich in dünner Schicht auf dem Boden eines 1 l-Erlenmeyerkolbens befindet, leitet man 2 h unter Wasserausschluß trockenes $NH_3$. Unter Erwärmen und allmählichem Erstarren des Gemisches tritt Reaktion ein. Sie wird vervollständigt durch Stehenlassen über

Nacht in einer $NH_3$-Atmosphäre. Das gepulverte Reaktionsgut wird dreimal je 30 min mit jeweils 250 ml Äther kalt extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden stark eingeengt. Beim Abkühlen auf -20 ° fällt das Präparat in großen Kristallen an. Sie werden mit wenig Äther gewaschen. Ausbeute : 9,1 g (73 %)

Löst man die Verbindung in 300 ml heißem Toluol und engt auf etwa das halbe Volumen ein, so kristallisiert sie im Eisschrank in schönen, cm-langen Nadeln von Schmp 97 °. Ausbeute: 8,65 g (70 %)

Unsym. Dimethylsulfamid ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther, Benzol und Toluol schwer löslich.

<u>Monobutyl-sulfamid,</u> $C_4H_9$-NH-$SO_2$-$NH_2$ (78, 51)

11,5 g (0,12 Mol) Sulfamid werden mit 7,3 g (0,1 Mol) Butylamin und 20 ml Wasser unter Rückflußkühlung 5 h auf 110 ° bis 120 ° erhitzt. Dabei spaltet laufend $NH_3$ ab. Der größte Teil des entstandenen Butylsulfamids wird durch Abkühlen der Lösung auf 0 ° als meist reine Verbindung gewonnen. Weitere 1,5 - 2,0 g können aus dem Filtrat mit Äther extrahiert werden. Die Verbindung wird aus wenig Wasser oder Benzol umkristallisiert. Ausbeute: 10,2 - 10,5 g (56 - 58 %) vom Schmp: 52 °. Farblose Blättchen, die in Alkohol, Äther, Aceton, $CH_2Cl_2$ gut löslich sind.

<u>Sym. Dibutyl-sulfamid,</u> $(C_4H_9$-$NH)_2SO_2$

in einen 500 ml Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestattet ist, gibt man 15,0 g (0,11 Mol) $SO_2Cl_2$ und 100 ml $CH_2Cl_2$. Dazu läßt man innerhalb 45 - 60 min bei 5 ° eine Lösung von 32,5 g (0,45 Mol) Butylamin in 150 ml wasserfreiem $CH_2Cl_2$ tropfen. Während der Reaktion bleibt die Lösung unverändert klar, danach wird $CH_2Cl_2$ abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung des

$(C_4H_9NH_3)Cl^-$ in wenig Wasser aufgeschwemmt. Das ungelöste Dibutylsulfamid wird abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Schmp: 128 ° - 129 °; Ausbeute: 11,5 g (50 %).

Ammonium-amidosulfat, $H_2N-SO_3NH_4$

19,4 g (0,2 Mol) $H_2N-SO_3H$ werden mit wässerigem $NH_3$ neutralisiert und die klare Lösung mit Isopropanol versetzt. Dabei scheiden sich große Plättchen des $NH_4$Salzes ab. Ausbeute: 16,2 g (etwa 70 %)

| | |
|---|---|
| 111,8; 92,8 mg Sbst. | 9,8; 8,1 ml 0.1n $SO_4H_2$ |
| $H_2N-SO_3NH_4$ | Ber: $N_{NH_4^+}$ : 12,3 |
| (114) | Gef: 12,3; 12,2 |

$NH_4$-Imido-disulfonat, $HN(SO_3NH_4)_2$

Ein Gemisch von je 2 g (20,6 m Mol) $H_2N-SO_3H$ und (17,5 Mol) $H_2NSO_3NH_4$ wird im Heizbad auf 145 - 150 ° erhitzt. Das Ganze schmilzt, um nach einigen Minuten zu erstarren. Der Schmelzkuchen wird zerrieben, in 50 ml Methanol suspendiert, mit 2 n $NH_3$ genau neutralisiert und zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der filtrierten Lösung fällen leicht wasserlösliche Kristalle an, die mit Alkohol, dann Äther gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute: 2,5 g (60 %)

126,9; 123,6 mg Sbst. benötigen 18,0; 18,5 ml n/10 HCl

| | |
|---|---|
| $NH(SO_3NH_4)_2$ | Ber: N 19,9 |
| (211) | Gef: 19,9; 20,2 |

Acetamidin-hydrochlorid, $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH_2$ (80, 81, 47)

In eine Lösung von 100 g (2,44 Mol) sorgfältig getrocknetem Acetonitril in 113 g (2,5 Mol) abs. Äthanol, die sich in einer gewogenen (1 l ) Saugflasche befindet, leitet man unter Kühlen mit Eis/Kochsalz trockenen HCl ein, bis eine Gewichtszunahme von 95 g (2,6 Mol) erreicht ist. Meist ist die Umsetzung nach 4 h beendet; sie läßt sich zeitlich abkürzen, wenn man das Gemisch während der Reaktion gut durchrührt.

Nachdem die Saugflasche mit $CaCl_2$Rohr versehen worden ist, bleibt das Gemisch bis zur Abscheidung einer festen Kristallmasse stehen, was gewöhnlich 2 - 3 Tage dauert. Inzwischen stellt man sich eine Lösung von trockenem $NH_3$ in abs. $C_2H_5OH$ her, deren Gehalt durch Titration bestimmt wird und mindestens 9 % $NH_3$ enthalten soll.

Das feste, anhaftende Acet-imino-äther-hydrochlorid, $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)OC_2H_5$ wird nun aus der Saugflasche herausgebrochen und in einem trockenen Mörser mit 100 ml abs. $C_2H_5OH$ zu einer Paste verrieben, die man wieder in die Saugflasche zurückgibt. Man rührt nunmehr nach Zugabe eines Überschusses der alkoholischen $NH_3$Lösung (500 ml der 9 %igen Lösung oder der äquivalenten Menge einer konz. Lösung), wobei der Kristallbrei langsam in Lösung geht, sich jedoch $NH_4Cl$ abscheidet. Nach dreistündigem Rühren wird das $NH_4Cl$ abgenutscht, das Filtrat auf dem Dampfbad auf $\sim$ 200 ml eingeengt, wobei bereits starke Kristallabscheidung einsetzt. Beim Abkühlen kristallisiert weiterhin Amidin-hydrochlorid in langen, farblosen Prismen. Sie werden abgesaugt, mit 100 ml abs. kaltem $C_2H_5OH$ gewaschen und im Exsikkator über konz. $H_2SO_4$ getrocknet. Beim Einengen der Mutterlauge wird noch eine weitere Menge erhalten. Schmp: 164 $^{\circ}$ - 166 $^{\circ}$; Ausbeute: 185 - 210 g (80 - 91 %); leicht löslich in Alkohol und Wasser.

## Analytisches

C-H-Analysen und N-Mikrobestimmungen wurden von Herrn Zankl im hiesigen Institut für Organische Chemie (Vorstand: Prof. Dr. G. Hesse), von Frau Ruyter und Fräulein Kleeberger im hiesigen Institut für Anorganische Chemie (Abtlg. Prof. Dr. Behrens) durchgeführt, wofür vielmals gedankt sei. Zudem sind C, H, N und S-Mikroanalysen im Mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz in Kronach durchgeführt worden.

Zur N-Bestimmung wurde die Einwaage mit Se-Reaktionsgemisch (500 Tl. $Na_2SO_4$, 8 Tl. $CuSO_4$, 8 Tl. Se) nach Wieninger (83) (bezogen von E. Merck, Darmstadt), aufgeschlossen. Aus dem entstandenen $NH_4^+$ wird mit konz. Lauge $NH_3$ entbunden und mit $H_2O$-Dampf in überschüssige 0.1 n $H_2SO_4$ destilliert.

Zur S-Bestimmung wird mit konz. ClH und einer Spatelspitze $NaNO_2$ auf dem Wasserbad erhitzt, dann nach Hahn (84) aus großer Verdünnung $BaSO_4$ gefällt, gewaschen, bei 110 $^{o}$ getrocknet und 15 min bei 800 $^{o}$ geglüht.

Chlorid wurde aus $HNO_3$Lösung nach Fajans mit Adsorptions-indikator ermittelt, $NH_4^+$ wurde mit der Formoltitration erfaßt.

Gasvolumetrische $N_2$-Bestimmung. Der N-Gehalt von $(H_2N)_2SO_2$ läßt sich wie beim $(H_2N)_2CO$ gasvolumetrisch ermitteln. Wir bestimmten den Sulfamid-N in hydrolysiertem Sulfamido-acet-immonium-chlorid sowie in Harnstoff-hydrochloriden nach der von Joseph (66) für Sulfamid gegebenen Vorschrift wie folgt: In einen Schenkel des Zerewitinoffkolbens wird die Substanz eingewogen und zur Hydrolyse mit 5 ml $H_2O$ versetzt. Dann füllt man in den anderen Schenkel 10 ml frisch bereitete Na-Hypobromitlösung. Das Reaktionsgefäß verbindet man mit

einer Bunte-Bürette (Abb. 9). Sind die Luftdruckunterschiede in der Anordnung beseitigt, senkt man das Niveaugefäß, um einen leichten Unterdruck zu erzeugen. Dann vereinigt man die Lösungen in den beiden Schenkeln des Kolbens, spült ein paarmal hin und her und schüttelt solange, bis der Meniskus in der Bürette nicht mehr weitersinkt, die $N_2$Entwicklung also beendet ist. Das Reaktionsgefäß wird wieder auf die Anfangstemperatur gebracht. Dann liest man das entstandene $N_2$Volumen ab. Es wird auf 0 ° und 760 Torr reduziert; 1 ml $N_2$ = 4,3 mg $(H_2N)_2SO_2$.

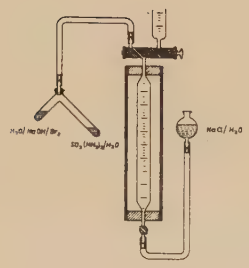



Abb. 9

Papierchromatographie der Schwefel(VI)-Stickstoffverbindungen

Zum qualitativen Nachweis der entstandenen S-N-Verbindungen wurde das von Lehmann und Kempe (85) entwickelte papierchromatographische Verfahren benutzt. Es wurde sowohl mit der eindimensionalen, als auch der von uns daraus abgeleiteten zweidimensionalen Methode aufsteigend gearbeitet (auf nicht vorbehandeltem Papier Nr. 2043 a der Firma Schleicher und Schüll, Dassel). Zur Trennung der Gemische wurden die beiden von Lehmann und Kempe angegebenen Lösungen (FL) verwendet.

Fl 1: 68,5 ml Dioxan; 31,4 ml Wasser; 1 ml konz. $NH_3/H_2O$

Fl 2: 40,0 ml Äthanol; 30 ml Isopropanal; 29 ml Wasser; 1 ml $NH_3/H_2O$

Die Laufzeit betrug bei Raumtemperatur 12 - 14 h. Beim zwedimensionalen Verfahren wurde erst 12 h mit Fl 1, dann nach dem Trocknen senkrecht dazu 12 h mit Fl 2 gearbeitet.

Nach dem Trocknen werden die Chromatogramme 90 min mit nitrosen Gasen behandelt. Dabei entsteht aus den N-S-Verbindungen quantitativ Sulfat. Darauf wird bei 100 ° ausgeheizt, mit einer 1 m $Pb(NO_3)_2$Lösung besprüht und getrocknet. Durch Baden in destilliertem Wasser beseitigt man den $Pb(NO_3)_2$Überschuß. Die Chromatogramme werden dann erneut getrocknet und mit $Na_2S$-Lösung besprüht. Dabei erscheinen die $PbSO_4$Flecke als schwarzes PbS auf braungetöntem Hintergrund.

Die Rf-Werte sind nach Zimmermann (86) abhängig vom Fließmittel (Fl), der Papiersorte, der Sättigung der Kammeratmosphäre durch Lösungsmitteldämpfe, der Entfernung der Startlinie von der Eintauchzone. Weiter spielen Begleitstoffe, Temperatur und Konzentration der aufgetragenen Substanzen eine Rolle (nach Grüne - 87). Daher waren auch die Rf-Werte bei unseren Versuchen nicht reproduzierbar. Zur Identifikation wurden Testgemische und bei zweidimensionalem Arbeiten Mischchromatogramme herangezogen.

Für die Testlösungen wurden Substanzmengen so bemessen, daß jede S-N-Verbindung bei der Zersetzung durch nitrose Gase die gleiche Menge Sulfat liefert. Vom Testgemisch wurden 3µl als 0.1 m Lösung (bezogen auf S) mit einer Blutzuckermischpipette aufgetragen (je Substanz 9,6 S). Testgemisch 1 (T 1) enthält

| | | |
|---|---|---|
| Sulfamid | $(H_2N)_2SO_2$ | SA |
| $NH_4$-Imidodisulfamid | $NH_4N(SO_2NH_2)_2$ | ISA |
| $NH_4$-Amidosulfat | $NH_2SO_3NH_4$ | AS |
| Sulfuryldisulfamid | $SO_2(NH\ SO_2NH_2)_2$ | SDS |
| Sulfat | $(NH_4)_2SO_4$ | S |
| Trisulfimid | $(NH_4NSO_2)_3$ | TIS |

Testgemisch 2 enthält

| | | |
|---|---|---|
| Sulfamid | $(H_2N)_2SO_2$ | SA |
| $NH_4$-Imidodisulfamid | $NH_4N(SO_2NH_2)_2$ | ISA |
| $NH_4$-Amidosulfat | $NH_2SO_3NH_4$ | AS |
| Sulfamid-Disulfonat | $SO_2(NNH_4SO_3NH_4)_2$ | SADS |
| Sulfat | $(NH_4)_2SO_4$ | S |
| $NH_4$-Trisulfimid | $(NH_4NSO_2)_3$ | TIS |
| $NH_4$-Tetrasulfimid | $(NH_4NSO_2)_4$ | TAS |

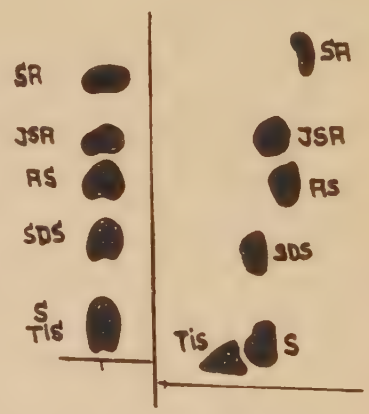
Weitere häufig auftretende Verbindungen

| | | |
|---|---|---|
| Sulfamid-Monosulfonat | $H_2NSO_2N(NH_4)SO_3NH_4$ | SAMS |
| $NH_4$-Imidodisulfonat | $HN(SO_3NH_4)_2$ | IDS |
| Polysulfimid-sulfonate | $NH_4OSO_2-(NHSO_2)_{4-6}ONH_4$ | PS |

## Zweidimensionale Chromatogramme

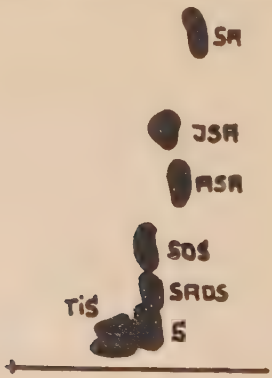
Die Chromatogramme sind bei der Auftrennung der Umsetzungsprodukte zwischen Sulfamid und Sulfurylchlorid durch die Vielzahl der auftretenden Verbindungen überlastet; die Gefahr einer unvollständigen Auftrennung besteht. Es wurde daher aus dem eindimensionalen Verfahren von Lehmann und Kempe ( loc. cit ) ein zweidimensionales Verfahren zur Trennung der S (VI)-N-Verbindungen entwickelt.

Zunächst wird 12 h aufsteigend in Fl 1 gearbeitet, dann getrocknet und nun senkrecht dazu in Fl 2 wieder aufsteigend 12 h chromatographiert. Auf ein mitlaufendes Testgemisch muß bei dieser Arbeitsweise verzichtet werden, es sei denn, man fertigt Mischchromatogramme an, um so die Identität zweier Substanzen festzustellen. Dieser Weg wurde von uns zur Trennung von Sulfat, Trisulfimid, Sulfamid-disulfonat und Sulfuryldisulfamid auf dem gleichen Chromatogramm angewandt. (CH 3) wurde aus Testgemisch 1 erhalten (SA, ISA, AS, SDS, TIS, S). Dem Testgemisch 1 wurde in einem weiteren Versuch SAMS beigemischt, um auch dessen Lage am Chromatogramm zu fixieren (CH 4).




CH 3

| I: eindim. Fl 1 LZ 12 h aufgetragen: 3 µl : T 1 | II. Zweidimensional aufgetragen: 3 µ l : T 1 |
|---|---|




CH 4
aufgetragen 3 µ l $T_1$ + SAMS

## Vorversuche

### Löslichkeit von Sulfamid in Acetonitril

Zur Bestimmung wurde in ~ 100 ml $CH_3CN$ Sulfamid in einem Dreihalskolben bis zum Bestehenbleiben des Bodenkörpers eingerührt. Die ganze Anordnung befand sich in einem Thermostaten. Nach etwa 30 min Rühren läßt man 10 min bis zur Probeentnahme von jeweils 5 ml Lösung verstreichen, damit sich alles ungelöste Sulfamid absetzt. Man pipettiert in einen Pt-Tiegel ab und beläßt den Rückstand vor dem Wiegen nach Verdunsten des $CH_3CN$ noch 4 h bei Raumtemperatur, 12 mm über $P_4O_{10}$.

Eine Übersicht über die gefundenen Werte gibt die Tabelle:

| Temp. in °C | Sulfamid in 5 ml Lösung | Sulfamid in 100 ml Lösung | Mittelwert | Sulfamid in Mol/Liter |
|---|---|---|---|---|
| | mg | g | g | Mol/l |
| 20 | 394,5<br>379,1 | 7,89<br>7,58 | 7,73 | 0,81 |
| 25 | 475,4<br>488,5 | 9,50<br>9,76 | 9,63 | 1,00 |
| 30 | 542,0<br>534,0 | 10,84<br>10,68 | 10,72 | 1,18 |
| 35 | 607,9<br>609,6 | 12,18<br>12,20 | 12,19 | 1,31 |
| 40 | 760,5<br>760,5 | 15,21<br>15,20 | 15,21 | 1,58 |
| 45 | 851,1<br>864,6 | 17,02<br>17,29 | 17,15 | 1,78 |
| 50 | 1150,3<br>1132,6 | 23,01<br>22,65 | 22,83 | 2,38 |
| 55 | 1402,9<br>1401,3 | 28,06<br>28,03 | 28,05 | 2,92 |
| 65 | 2106,6<br>2319,7 | 42,13<br>46,39 | 44,25 | 4,62 |

## Leitfähigkeitsmessungen

Um festzustellen, ob $(H_2N)_2SO_2$ bzw. $Cl_2SO_2$ ionisch oder molekular gelöst in $CH_3CN$ vorliegen, führten wir Leitfähigkeitsmessungen mit der Gerät-Type LBR der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten GmbH (Weilheim/Obb) durch. Von technischen Einzelheiten abgesehen, stellt die Anordnung (Abb. 14) eine Wheatstonesche Brücke dar, die von einem Schwingungsgenerator als Wechselstromquelle gespeist wird (30 bzw. 300 Hz).

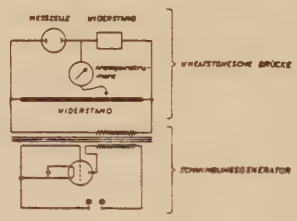



Abb. 14
Schaltskizze für Leitfähigkeitsmessung

Die Konstante der Meßzelle wurde mittels einer o.1 n KCl-Lösung ermittelt. Sie wurde durch Einwiegen von 746 mg KCl (E. Merck, Darmstadt) auf 100 ml Leitfähigkeitswasser erhalten. Der Ohmwert der damit gefüllten Zelle, multipliziert mit dem bekannten reziproken Wert des spez. Widerstandes $1/\varrho$ einer 0.1 n KCl-Lösung (bei Meßtemperatur), ergibt die Widerstandskapazität des Gefäßes:

$$R = \varrho \cdot K; \quad K = 1/\varrho \cdot R \text{ (Raumtemp.:23 }^{\circ}\text{)}$$

$$1/\varrho \ (23\ ^{\circ}) = 0{,}1239$$

Widerstand (R) der 0.1 n KCl-Lösung: 74 (Meßfrequenz 300 Hz).
Für die spez. Leitfähigkeit der zu untersuchenden Lösungen gilt:

$$= K / R$$

Sulfamid in $CH_3CN$ (23 °C)

| c in g/l $10^{-1}$ | R in $\Omega \cdot 10^3$ | $\varkappa$ in $\Omega^{-1}$ $10^{-5}$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|
| 0,000 | 50 | 1,83 |
| 0,167 | 48 | 1,91 |
| 0,334 | 45 | 2,02 |
| 0,668 | 43,6 | 2,10 |
| 1,000 | 41,8 | 2,19 |
| 1,840 | 38,2 | 2,39 |
| 3,500 | 29,8 | 3,08 |

Sulfamid in $H_2O$ (23 °C)

| c in g/l $10^{-1}$ | R in Ω $10^3$ | $\varkappa$ in $\Omega^{-1}$ $cm^{-1}$ $10^{-5}$ |
|---|---|---|
| 0,000 | 5,44 | 1,69 |
| 0,167 | 5,90 | 1,65 |
| 0,500 | 4,35 | 2,11 |
| 0,834 | 3,87 | 2,37 |
| 1,165 | 2,87 | 3,17 |
| 1,670 | 2,67 | 3,42 |
| 2,170 | 2,18 | 4,20 |
| 2,604 | 1,82 | 5,05 |

Sulfurylchlorid in $CH_3CN$ (23 °C)

| c in g/l $10^{-1}$ | R in Ω $10^3$ | $\varkappa$ in $\Omega^{-1}$ $cm^{-1}$ $10^{-5}$ |
|---|---|---|
| 0,00 | 59,20 | 1,55 |
| 0,56 | 26,30 | 3,49 |
| 1,13 | 11,00 | 8,30 |
| 1,72 | 8,30 | 11,00 |
| 2,23 | 5,60 | 16,40 |
| 2,80 | 4,30 | 21,30 |
| 3,40 | 3,90 | 23,60 |
| 3,89 | 3,70 | 24,70 |
| 4,45 | 3,60 | 25,30 |
| 5,10 | 3,57 | 25,70 |
| 5,50 | 3,57 | 25,70 |
| 6,80 | 3,45 | 26,40 |
| 7,25 | 3,45 | 26,40 |
| 7,62 | 3,45 | 26,40 |
| 8,35 | 3,45 | 26,40 |

## Verhalten von Sulfamid und $CH_3CN$

a) 5 g Sulfamid werden in 100 ml kaltem Acetonitril gelöst. Die völlig klare Lösung, die ihre Farbe nicht ändert, wird einen Monat bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Danach ist das $CH_3CN$ zum Großteil verdunstet. Die abgeschiedenen Kristalle werden mit reinem $CH_3CN$ (0 °), dann Äther ausgewaschen und im Vakuum (12 Torr, 20 °, $P_4O_{10}$, 24 h) von anhaftendem Solvens befreit. Auswaage 5,0 g Schmp: 88-90 °

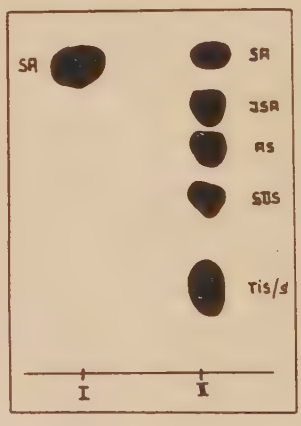
47,5; 34,0 mg Subst. 115,7; 83,2 mg $BaSO_4$

$(H_2N)_2SO_2$ Ber: S 33,4

(96) Gef: 33,4;33,5

b) Eine Lösung von 1 g $(H_2N)_2SO_2$ (Schmp: 92 °) in 25 ml reinem $CH_3CN$ wurde 18 h, geschützt vor Luftfeuchtigkeit, im Ölbad zum Sieden erhitzt.

18 h danach wurde bei Raumtemperatur und 12 Torr abdestilliert, bis der Rückstand staubtrocken war. Es hinterblieben 970 mg bzw. 950 mg Substanz vom Schmp 90 - 92 °, deren chromatographische Untersuchung (CH 5) nur den Sulfamidfleck zeigte.




CH 5

Fl 1 LZ 12 h

Bahn I: 5 µl Reaktionsprodukt in $NH_3/H_2O$

Bahn II: 3 µl T 1

## Reaktion von Sulfamid mit HCl in siedendem Acetonitril

7,6 (~80 m Mol) wurden 24 h in 25 ml $CH_3CN$ erhitzt und trockener ClH eingeleitet. Nach Abdestillieren des $CH_3CN$

hinterblieb ein schwach braungefärbter zäher Rückstand, der in wässeriger Lösung eine in 2 n HCl unlösliche $Ba^{2+}$ Fällung gibt. Das Chromatogramm (CH 6) zeigt an: Sulfamid, Imidodisulfamid sowie wenig Amidosulfat, Sulfuryldisulfamid, zwei nicht näher identifizierte Substanzen und Sulfat.

Zur Isolierung von Imidodisulfamid wurde der zähe Rückstand mit 10 ml Aceton behandelt, die erhaltene Lösung filtriert und unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur langsam 200 ml Benzol zugetropft. Die Ausfällung wird mit Benzol gewaschen und getrocknet; farblose Kristalle vom Schmp: 155 - 157 °; Ausbeute: 0,9 g ( ~13 %)
170,1; 159,3 mg Sbst. benötigen 7,75; 9,10 ml 0.1 n NaOH
Gef: 171,0; 159,0 mg $HN(SO_2NH_2)_2$

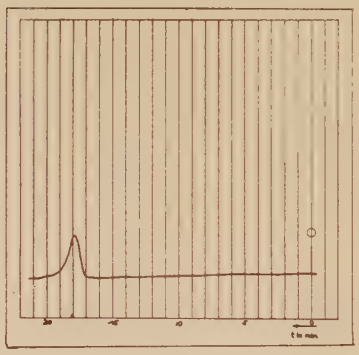
CH 6
Fl 1; [illegible] h
Bahn I: Umsetzungsprodukte
Bahn II: 3 µl T 1

Gaschromatographische Untersuchung des $CH_3CN$ nach der Umsetzung zwischen $(H_2N)_2SO_2$ und $Cl_2SO_2$ (Molverhältnis 3 : 1)

$CH_3CN$, das als Solvens für Umsetzungen zwischen Sulfamid und $SO_2Cl_2$ (Molverhältnis 3 : 1) gedient hat, wurde von Herrn Dr. Vitzthum im hiesigen Institut für Organische Chemie

(Vorstand Prof. Dr. G. Hesse) gaschromatographisch auf chlorierte Acetonitrile untersucht.

Retentionszeit von $Cl-CH_2CN$: (Th. Schuchardt GmbH, München)
Temperatur 150 °
Trägergas: He
Strömung 5,3 ml/min
Druck: 2,0 atü
Säulenlänge: 1 m
Säulenfüllung: 4 m Polyäthylenglykol (MG 4000);
eingespritzte Menge: 10 µ l
Empfängerempfindlichkeit: 1/8 (GCH 5)
$t_{Ret,\ ClCH_2CN}$: 17,8 min

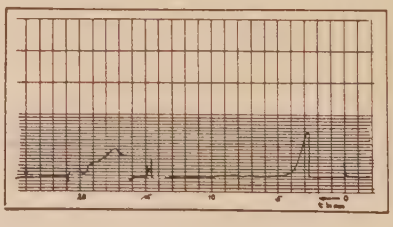


G CH 5
Retentionszeit von $ClCH_2CN$

Reinheit von $CH_3CN$ nach Umsetzungen von $(H_2N)_2SO_2$ und $SO_2Cl_2$ (Molverhältnis: 3 : 1)

Alle Meßdaten wie vorstehend außer Menge: 40 µ l
Empfängerempfindlichkeit: 1/5; 1/2; 1/6; 1/1
Es finden sich zwei Peaks (G CH 6)

1) $t_{ret}$ = 2,8 min: $CH_3CN$ (vergl. Seite 33 G CH 1)
2) $t_{ret}$ = 17,5 min: Monochloracetonitril (vgl. G CH 5)



G CH 6
Prüfung auf $ClCF_2CN$ in $CH_3CN$ nach

Umsetzung von Sulfamid mit $SO_2Cl_2$ im Molverhältnis 3 : 1 in diesem Solvens.

Planimetrische Auswertung des Peaks bei 17,5 min (G CH 6) ergibt einen Gehalt von 0,5 °/oo $ClCH_2CN$.

Sulfurylchlorid in siedendem Acetonitril

41 g (1 Mol) $CH_3CN$ werden mit 13,5 g (0,1 Mol $SO_2Cl_2$ unter Rückfluß 24 h zum Sieden erhitzt. Schon kurz nach Erreichen der Siedetemperatur (nach etwa 15 min) tritt kräftige $Cl_2$Entwicklung ein. Nach weiteren 15 min entweicht kein $Cl_2$ mehr. Diese $Cl_2$Entwicklung tritt etwa nach der gleichen Zeit bei Umsetzungen zwischen Sulfamid und $SO_2Cl_2$ in siedendem $CH_3CN$ ein.

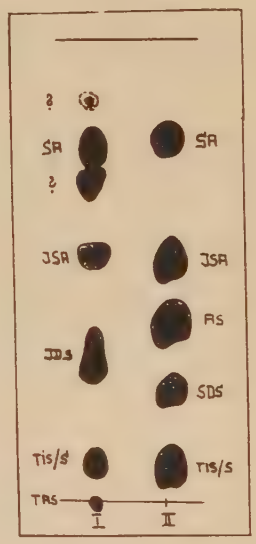
Nach 24 h Sieden wird das Gemisch aus $CH_3CN$ und $SO_2Cl_2$ abdestilliert; der Sdp. beträgt dabei 59 ° - 60 °. Der bräunliche, zähflüssige Rückstand wird mit $NH_3/H_2O$ erhitzt. Aus der braunen Lösung, über Nacht im Kühlschrank verwahrt, waren 1,1 g farblose Blättchen ausgefallen. Aus 250 ml Petroläther (Sdp. 60 ° - 70 °) wird die Verbindung umkristallisiert; Schmp: 141 ° - 142 °.

4,535 mg Sbst.: 2,510 mg $CO_2$; 0,470 mg $H_2O$
4,225 mg " 0,33 ml; 24 ° 739 Torr

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $Cl_3C_2ONH_2$ | Ber: | C 14,8 | H 1,3 | N 8,7 |
| | Gef: | 15,1 | 1,2 | 8,8 |

Umsetzung von $(NH_4NSO_2)_4$ mit $SO_2Cl_2$ in siedendem $CH_3CN$

1 g $(NH_4NSO_2)_4$ wird mit 5 g $SO_2Cl_2$ in 200 ml $CH_3CN$ zum Sieden erhitzt. Nach 24 h wird bei Raumtemperatur und 20 Torr abdestilliert, der Rückstand mit $CH_3OH/NH_3$ versetzt und chromatographiert (CH 7). Sicher sind anwesend
$(H_2N)_2SO_2$ (SA)
$(NH_4)N(SO_2NH_2)_2$ (ISA)
abgesehen von noch vorhandenem $(NH_4NSO_2)_4$ TAS (200 - 250 mg) sowie $NH_4SO_4$, das möglicherweise aus $SO_2Cl_2$Resten bei der Neutralisation entstanden sein kann.




CH 7
Fl 1 LZ 12 Stunden

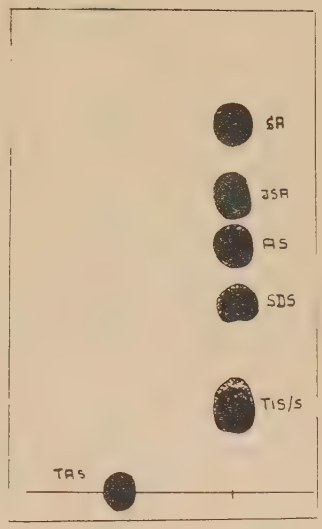
$SO_2$ und $(NH_4NSO_2)_4$ in siedendem $CH_3CN$

Im 250 ml Dreihalskolben (mit Rührer, Rückflußkühler und Einleitungsrohr) wird 1 g feingepulvertes $(NH_4NSO_2)_4$ in 200 ml $CH_3N$ bei 95 - 100 $^{o}$ erhitzt und dabei über konz. $SO_4H_2$ getrocknetes $SO_2$ 12 h lang geleitet. Danach wurden 980 mg eingesetztes $(NH_4NSO_2)_4$ unverändert zurückerhalten.

156,1 mg Sbst. 378,5 mg $BaSO_4$
66,4 mg Sbst. 6,75 ml 0.1 n NaOH
(Formoltitration)

$SO_2N_2H_4$ Ber: S 33,4; $N_{NH_4}$ 14,6

(96) Gef: 33,4 14,4




CH 8
Gl 1 LZ 12 h
Bahn I: Umsetzungsprodukte
Bahn II: 3 µl T 1

## $Cl_2$ und $(NH_4NSO_2)_4$ in siedendem $CH_3CN$

man 1 g $(NH_4NSO_2)_4$ wurde 12 h in $CH_3CN$ erhitzt. Dabei leitet über $P_4O_{10}$ getrocknetes $Cl_2$ in das siedende Gemisch. Danach wird das Solvens abdestilliert und der Rückstand (1,1 g) in Wasser aufgenommen. $Ba^{2+}$ liefert eine in kalter 2 n HCl lösliche Fällung. Das Chromatogramm (CH 8) läßt nur $(NH_4NSO_2)_4$ erkennen.

Sulfamido-acet-immonium-chlorid, $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2NH_2$

20 g (etwa 0,2 Mol) Sulfamid werden zu 150 ml kaltem $CH_3CN$ in einen Dreihalskolben gegeben. Unter kräftigem Rührem leitet man ClH ein, der mit $P_4O_{10}$ getrocknet war. Er löst sich glatt; die Temperatur steigt auf etwa 45 °, während gelöstes Sulfamid verschwindet. Nach 30 min beginnt die Ausfällung farbloser Kristalle; sie dauert etwa 1 h. Dann beginnt die Temperatur im Innern des Gefäßes zu fallen. Man saugt ab und trocknet über Nacht (20 °, 12 Torr $P_4O_{10}$, 12 h) Schmp: 153 - 160 ° (Rohausbeute: 34 - 35 g)

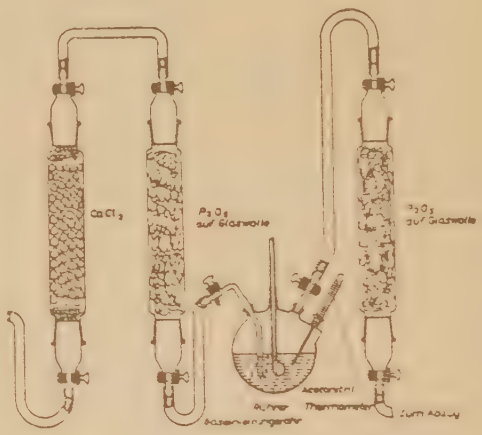



Abb. 18

Zur Reinigung werden 35 g in 250 ml kaltem Methanol gelöst, mit etwa 1 l Äther gefällt und sofort abgesaugt. Nach zweimaliger Wiederholung werden 20,2 g große, farblose Kristalle erhalten. Schmp: 157 - 160 ° (Zers.); Ausbeute 22,5 g (75 %).

Unlöslich in Äther, Tetrahydrofuran, $CCl_4$, Methyl- und Äthylacetat, Benzol, Aceton; löslich in $CH_3OH$ (15 - 20 proz. Lösung), $C_2H_5OH$; in Eisessig bei Raumtemperatur schwer löslich, löst es sich in der Hitze glatt und kann unzersetzt zurückerhalten werden. Schmp: 160 ° - 162 °

4,563; 4,302 mg Sbst. 2,360; 2,218 mg $CO_2$; 1,797; 1,737 mg $H_2O$
8,880; 2,717 mg Sbst. liefern 1,880; 0,606 ml $N_2$; 740; 730 Torr
23; 25 °

$C_2H_8N_3SO_2Cl$ Ber: C 13,8 H: 4,6 N 24,2
14,1; 14,1 4,4; 4,5 23,8; 24,5
130,6; 137,1 mg Sbst. 170,5; 179,8 mg $BaSO_4$
193,1; 186,3 mg Sbst. 10,5; 10,4 ml 0.1 n $AgNO_3$
96,6; 39,6 mg Sbst. 5,50; 2,25 0.1 n NaOH

$C_2H_8N_3SO_2Cl$ Ber: S 18,5 Cl 20,2 HCl 21,0
Gef: 17,8;18,0 19,3; 19,8 20,9; 21,0

Hydrolyse von Sulfamido-acet-immonium-chlorid

bei 25 ° Eine Lösung von 3,5 g ( ~ 20 m Mol) $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$ in 20 ml $H_2O$ von 25 ° wird nach 2 h Stehen bei 25 ° und 15 Torr eingedunstet. Der Rückstand wird mit siedendem Methylacetat ( ~ 57 °) extrahiert und der Ester abgedunstet.
Der hinterbliebene Rückstand ist $Cl^-$frei, riecht charakteristisch nach Acetamid, schmilzt zwischen 80 ° und 90 ° und enthält neben Acetamid, Sulfamid.

| Hydrolyse-dauer in Stunden | Extraktions-gut in g | % bezogen auf freies Amidin | Mittel-wert in % an Hydrolysat |
|---|---|---|---|
| 2 | 0,5 | 18 | 20 |
| | 0,6 | 22 | |
| 12 | 0,8 | 29 | 31 |
| | 0,9 | 33 | |
| 24 | 1,4 | 51 | 47 - 48 |
| | 1,2 | 44 | |

Mittleres MG der in wässeriger Lösung befindlichen Teilchen von Sulfamido-acet-immonium-chlorid

Die Bestimmung wurde freundlicherweise von Herrn Diplomchemiker Bittner im hiesigen Institut für Organische Chemie (Vorstand Prof. Dr. G. Hesse) durchgeführt, wofür herzlich gedankt sei.

Die Messung erfolgt thermo-elektrisch mit einem Dampfdruck-Osmometer der Firma Mechrolab Inc., Californien (USA), Modell 301 A.

19,97 mg Sbst. 5 ml $CHCl_3$ lieferten in Wasser bei 65 °
T 555 Sktl = 0,0655 molar
= Mol-Gew: 61

21,79 mg Sbst. 5 ml $CHCl_3$ lieferten in Wasser bei 65 °
T 622 Sktl. = 0,0738 molar
= Mol-Gew: 59,1

Das mittlere MG der Zerfallsteilchen in 65 ° wässeriger Lösung beträgt also 60. Dies entspricht hinsichtlich der Art und Anzahl der Teilchen folgender Überlegung:

| Durch Hydrolyse gebildet | Molekulargewicht | Mittleres Molekulargewicht der gelösten Teilchen |
|---|---|---|
| 1) $H_3C-C(=NH)NHSO_2NH_2$ | 137 | |
| $H^+$ | 1 | |
| $Cl^-$ | 35,5 | |
| | 173,5 : 3 = | 57,8 |
| 2) $(H_2N)_2SO_2$ | 96 | |
| $H_3C-CO-NH_2$ | 59 | |
| $H^+$ | 1 | |
| $Cl^-$ | 35,5 | |
| | 191,5 : 4 = | 47,9 |
| 3) $H_3C-C(=NH)NHSO_2NH_2$ | 137 | |
| $H_3C-CO-NH_2$ | 59 | |
| $H^+$ | 1 | |
| $Cl^-$ | 35,5 | |
| $(H_2N)_2SO_2$ | 96 | |
| | 328,5 : 5 = | 65,7 |

Ein Schema der Meßzelle gibt die Abb. 18a wieder, die der Betriebsanleitung "Vapor pressure Osmometer, Model 301 A" der Firma Mechrolab entnommen ist.

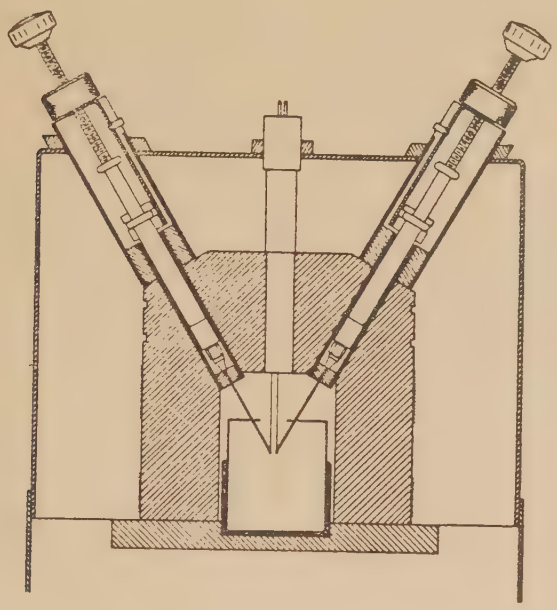


Abb. 18a

Messprinzip: Eine Lösung hat immer einen niedrigeren Dampfdruck als das dazugehörige reine Lösungsmittel. Die Thermistorsonde befindet sich in einer mit Lösungsmitteldampf gesättigten Kammer. Die Sonde hat zwei Thermistoren. An einem Thermistor hängt ein Tropfen Lösungsmittel, an dem anderen ein Tropfen Lösung. Da eine Dampfdruckdifferenz zwischen den beiden Tropfen besteht, gibt es an dem Tropfen der Lösung eine Kondensation. Diese Kondensation verursacht zwischen den Tropfen eine Temperaturdifferenz, die proportional der Lösungskonzentration ist.

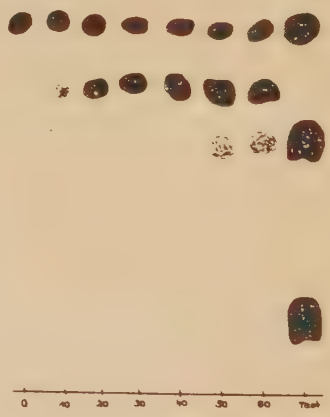
Hydrolyse von Sulfamido-acet-immonium-chlorid bei 90 °

a) Chromatographisch:

Aus einer auf dem siedenden Wasserbad erhitzten Lösung wird jeweils nach 10 min 1 ml abpipettiert, mit 0,5 ml konz. $NH_3/H_2O$ versetzt, davon 0,02 ml auf Chromatographiepapier 2043 a (Schleicher & Schüll, Dassel, Kreis Einbeck) aufgetragen und in der üblichen Weise untersucht (CH 11). Nach 10 min liegt nur Sulfamid als Zerfallsprodukt vor (kann auch allein durch die wässerige Ammonolyse bei der Vorbereitung der Proben zur Chromatographie entstehen). Nach 30 min tritt Imido-disulfamid auf, dessen Konzentration ansteigt.

b) Präparativ:

8 g Sulfamido-acet-immoniumchlorid, gelöst in 50 ml $H_2O$, werden 1 h im siedenden Wasserbad auf 90 ° erhitzt. Man läßt abkühlen und neutralisiert dann mit KOH gegen Phenolphthalein und gibt noch einen kleinen Überschuß zu. Dann wird mit Methanol/Äther versetzt und die Lösung über Nacht im Kühlschrank verwahrt. 3,5 g abgeschiedene Substanz erwiesen sich chromatographisch als Gemenge von Sulfamid und Imido-disulfamid.




CH 11
heiße Hydrolyse von Sulfamido-acet-immonium-chlorid 90 °
Fl 1 LZ 12 h

Man versetzt mit $AgNO_3$Lösung und filtriert das siedend heiße

Gemisch ab; nach dem Erkalten scheiden sich Kristalle ab, die mit Methanol/Äther gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet werden. Ausbeute: 0,9 g (13,6 % d. Th.) (vergl. dazu Stübinger - 7).

93,0; 64,1 mg Sbst. 2,90; 2,00 ml 0.1 SCN
212,3; 116,0 mg Sbst. 317,1 ; 188,7 mg $BaSO_4$

| | | |
|---|---|---|
| $AgN(SO_2NH_2)_2 \cdot 2\ H_2O$ | Ber: Ag 34,0 | S 20,1 |
| (318) | 33,7; 33,9 | 20,0; 20,3 |

c) Andere Aufarbeitung:

4 g $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$ in 50 ml $H_2O$ werden wie vorher 1 h auf 90 ° erhitzt, abgekühlt und mit KOH neutralisiert. Der beim Abdunsten des Wassers bei 25 ° (12 mm) erhaltene Rückstand wird mit methanolischer HCl 1 h auf der Maschine geschüttelt. Man filtriert ab, dunstet im Vakuum bei Raumtemperatur ein, nimmt mit 50 ml Aceton auf, filtriert und versetzt die klare Lösung mit Benzol. Über Nacht im Kühlschrank belassen, erhält man 500 mg Imidodisulfamid (13 % Ausbeute); Schmp: 158 °

73,4; 11, 3 mg Sbst. benötigen 4,01; 6,20 ml 0.1 n NaOH
Gef: 70,9; 110,8 mg $HN(SO_2NH_2)_2$
68,4; 75,4 mg Sbst. 183,2; 201,7 mg $BaSO_4$

| | | |
|---|---|---|
| $HN(SO_2NH_2)_2$ | Ber: S 36,5 | |
| (175) | Gef: 36,9; 36,8 | |

## Chromatographische Untersuchung der alkalischen Hydrolyse von Sulfamido-acet-immonium-chlorid

Aus der auf dem siedenden Wasserbad erhitzten Lösung von 1 g $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$ in 100 ml 2 n NaOH wird jeweils nach 10 min 1 ml abpipettiert, mit 0,5 ml konz. $NH_3/H_2O$ versetzt, davon 0,02 ml auf Chromatographiepapier

2043 a (Schleicher & Schüll) aufgetragen und in der üblichen Weise untersucht.

| | |
|---|---|
| Nach 10 min | findet man neben Sulfamid Imido-disulfamid und Amidosulfat |
| nach 20 - 30 min | nimmt die Amidosulfatkonzentration laufend zu bis nach |
| 40 min | nur noch Amidosulfat vorliegt. Sulfamid und Imido-disulfamid sind jetzt völlig abgebaut (CH 12, 13) |

CH 12 CH 13

Fl 1 LZ 12 h Fl 1 LZ 14 h

Sulfamido-acet-immonium-chlorid in 2 n NaOH bei 90 °

## Alkalische Hydrolysen

a) Sulfamido-acet-immoniumchlorid wird in Wasser gelöst, mit 30proz. NaOH versetzt und das in 15 min in der Siedehitze übergehende $NH_3$ titrimetrisch bestimmt.

134,1; 190,o mg Sbst. 15,6; 21,8 ml 0.1 n $H_2SO_4$

$C_2H_8N_3SO_2Cl$ Ber: N 16,2 (2/3 von 24,3)

(174) Gef: 16,3; 16,1

Bei der mit heißer Lauge vollzogenen alkalischen Hydrolyse werden 2/3 des Gesamt-N frei.

b) $CH_3CONH_2$ wird unter gleichen Bedingungen hydrolysiert:

73,2; 88,9 mg Sbst. 12,1; 14,8 ml 0.1 n $SO_4H_2$

$C_2H_5OH$ Ber: N 23,7

(59) Gef: 23,2; 23,3

c) $CH_3CN$ wird ebenso behandelt:

123,5; 188,1 mg Sbst. 10,9; 17,3 ml 0.1 n $H_2SO_4$

$C_2H_3N$ Ber: N 34,2

(41) Gef: 12,4; 12,9

## N-Bestimmung mit NaOBr

176,7 mg Sbst. liefern 25,7 ml $N_2$ (18 $^o$ 732 Torr)

94,4 mg Sbst. liefern 15,3 ml $N_2$ (18 $^o$ 732 Torr)

$C_2H_8N_3SO_2Cl$ Ber: N 16,2 (2/3 von 24,3)

(174) Gef: 16,4; 16,4

## Erhitzen von Sulfamido-acet-immonium-chlorid in siedendem $CH_3CN$

2 g $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2NH_2$ werden 18 h in siedendem $CH_3CN$ (Sdp. 82 $^o$) erhitzt. Chromatographisch läßt sich nach

Abdunsten des Acetonitrils außer Sulfamid keine S-N-Verbindung nachweisen. Es werden 1,9 g zurückerhalten, von anhaftenden $CH_3Cn$-Resten (bei 40 $^{o}$ und 12 Torr) $P_4O_{10}$ 12 h befreit, dann analysiert

4,764 mg Sbst.; 2,539 mg $CO_2$; 1,874 mg $H_2O$

39,6 mg Sbst. 2,25 ml 0.1 n NaOH

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2NH_2$ | Ber: C 13,9 | H 4,7 | ClH 21,1 |
| (174) | Gef: 14,6 | 4,4 | 20,8 |

<u>Sulfamido-acet-immonium-chlorid in siedendem Pyridin</u> (Sdp. 115 $^{o}$)

22 g (126 m Mol) $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2NH_2$ werden in 100 ml abs. siedendem Pyridin ( ~ 115 $^{o}$) 60 min unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Pyridinium-chlorid wird nach dem Erkalten abgesaugt und das Filtrat mit 50 ml $CH_3OH$, dann 1000 ml Äther versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildet, der sich, kühl über Nacht aufbewahrt, vermehrt. 5,3 g Ammonium-imido-disulfamid werden in großen langen Nadeln isoliert (49,5 %)

21,3; 42,6 mg Sbst. 4,60; 8,90 ml 0.1 n $H_2SO_4$

77,2; 88,3 mg Sbst. 187,7; 215,3 mg $BaSO_4$

| | | |
|---|---|---|
| $(H_4N)N(SO_2NH_2)_2$ | Ber: N 29,2 | S 33,4 |
| (192) | 29,4; 28,2 | 33,4; 33,8 |

Arbeitet man nach Ende der Umsetzung anders auf, so kann direkt das Ag-Salz $AgN(SO_2NH_2)_2$ isoliert werden.

Zur siedenden Mischung von 11 g (59 mMol) Sulfamido-acet-immonium-chlorid in 100 ml Pyridin gibt man nach einer Stunde 10 g $AgNO_3$. Das Pyridin wird bei 30 $^{o}$ / 12 Torr im Vakuum abgedunstet und der Rückstand mit ~ 50 ml heißem Wasser aufgekocht. Es schied sich ein Ag-Salz ab, das aus heißem Wasser umkristallisiert und getrocknet wird (110 $^{o}$, 12 Torr $P_4O_{10}$) Ausbeute: 4,6 g (53 %).

163,5; 130,1 mg Sbst. 5,85; 4,55 ml 0.1 n $NH_4SCN$

88,5; 114,2 mg Sbst. 147,1; 191,5 mg $BaSO_4$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $AgN(SO_2NH_2)_2$ | Ber: Ag 38,3 | S 22,7 | |
| (282,1) | Gef: 38,8; 38,0 | 22,8; 23,0 | |

Umsetzung von Sulfamido-acet-immonium-chlorid und Pyridin bei 20 °. Darstellung von N-Amino-sulfonyl-acet-amidin

11 g $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$ (640 mMol) werden in 100 ml Pyridin 30 min auf der Maschine geschüttelt. Danach hat sich alles gelöst. Mit 100 ml Äther versetzt, werden nach Trocknen im Vakuum (20 °, 12 Torr, 24 h) $P_4O_{10}$) 7,1 g (Ber: 7,3 g) Pyridinhydrochlorid isoliert. Aus der Lösung scheidet sich gleichzeitig ein schweres Öl ab, das jedoch mit der flüssigen Phase weiter verarbeitet wird.

Man engt im Wasserstrahlvakuum (50 °, 20 Torr) bis zur Trockenen ein. Dem Rückstand lassen sich mit Methylacetat 3,0 g (31 m Mol) Sulfamid vom Schmp. 89 - 91 ° entziehen. Der vom Ester ungelöste Anteil wird in heißem Methanol (Sdp. 65 °) aufgenommen, abfiltriert und auf 1/4 (20 °, 15 - 20 Torr) eingeengt. Es scheiden sich blättchenförmige Kristalle vom Schmp. 128 ° - 130 ° ab. Ausbeute: 3,0 g ( ~35 %).

5,025 mg Sbst. 3,185 mg $CO_2$ 1,974 mg $H_2O$
23,0; 70,00 mg Sbst. 38,8; 119,3 mg $BaSO_4$
2,554 mg Sbst. liefern 8,701 ml $N_2$ (723 Torr, 23 °)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $H_3C-C(=NH)NH-SO_2NH_2$ | Ber: C 17,5 | H 5,1 | S 23,4 | N 30,7 |
| (138) | 17,3 | 4,4 | 23,2; 23,4 | 29,8 |

N-Amino-sulfonyl-acetamidin, $H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2$

17,4 g (0,1 Mol) $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$ werden in 100 ml kaltem abs. $CH_3OH$ gelöst und unter Rühren mit 5,6 g (0,1 Mol) KOH in 50 ml Methanol versetzt, wobei Trübung erfolgt und KCl ausfällt. Man trennt ab und engt das Filtrat im Vakuum auf etwa 1/4 des Volumens ein. Dabei fallen farblose Kristalle. Rohausbeute 8,3 g. Aus ~ 60 ml siedendem $CH_3CN$ (Sdp.: 82 °) umkristallisiert, erhält man $Cl^-$freies, analysenreines, nicht hygroskopisches N-Amino-sulfonyl-acet-amidin. Schmp.: 125 - 130 °; Zersetzung ab 120 °; Ausbeute 7,6 g (55 %).
6,376; 4,973 mg Sbst. 4,124; 3,225 mg $CO_2$; 3,001; 2,240 mg $H_2O$
81,5; 8,890 mg Sbst.; 137,5 ; 15,02 mg $BaSO_4$
62,3; 55,7 mg Sbst. 13,50; 12,15 ml 0.1 n $H_2SO_4$
5,108 mg Sbst. liefern 1,400 ml $N_2$ (740 Torr, 23 °)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $H_3C-C(=NH)NHSO_2NH_2$ | Ber: C 17,5 | H 5,1 | S 23,4 |
| (137) | Gef: 17,7; 17,7 | 5,3; 5,0 | 23,2; 23,2 |
| | Ber: N 30,7 | | |
| | 30,4; 30,7; 30,8 | | |

Schwer löslich in kaltem Eisessig; leicht löslich in der Hitze. Die Verbindung löst sich gut in $CH_3OH$, $C_2H_5OH$, Pyridin und ist unlöslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$, $CCl_4$, Methylacateat. Die wässerige Lösung reagiert neutral.

Mittleres Molekulargewicht der in wässeriger Lösung (65 °) von N-Amino-sulfonyl-acetamidin befindlichen Teilchen

Auch diese Bestimmung wurde osmometrisch in dankenswerter Weise von Herrn Dipl.-Chem. Bittner durchgeführt.
[illegible],47 mg Sbst. / 5 ml $H_2O$ lieferten in Wasser bei 65 °
T 338 Sktl. = 0,0394 molar
= Mol Gew. 93,7

40,70 mg Sbst. / 5 ml $H_2O$ lieferten in Wasser bei 65 °
T 753 Sktl. = 0,0904 molar
= Mol. Gew. 90,o

Bei der Messung wurde ein Fallen des Molekulargewichtes innerhalb kurzer Zeit bis zu den hier gefundenen Werten beobachtet.

Das mittlere MG der Zerfallsteilchen in 65 ° wässeriger Lösung beträgt also 91,8. Dies entspricht hinsichtlich Art und Anzahl der Teilchen etwa der Zusammensetzung 3.

| Durch Hydrolyse gebildet | Molekulargewicht | Mittleres Molekulargewicht der gelösten Teilch. |
|---|---|---|
| 1) | | |
| $H_3C-C(=NH)NHSO_2NH_2$ | 137 | 137 |
| 2) | | |
| $(H_2N)_2SO_2$ | 96 | |
| $H_3C-CO-NH_2$ | 59 | |
| | 155 : 2 = | 77,5 |
| 3) | | |
| $H_3C-C(=NH)NHSO_2NH_2$ | 137 | |
| $(H_2N)_2SO_2$ | 96 | |
| $H_3C-CO-NH_2$ | 59 | |
| | 292 : 3 = | 97,3 |

## Alkalische Hydrolyse von N-Amino-sulfonyl-acetamidin

Die Substanz wird in $H_2O$ gelöst, mit 30 % NaOH versetzt und das in 15 min in der Siedehitze übergehende $NH_3$ in

überschüssiger 0.1 n $H_2SO_4$ aufgefangen.
67,0; 35,0 mg Sbst. 9,60; 5,20 ml 0.1n $H_2SO_4$
$H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2$ Ber: N 20,4 (2,3 von 30,7)
(137) 20,1; 20,6

Bei der alkalischen Hydrolyse werden 2/3 des Gesamtstickstoffes als $NH_3$ frei.

Thermisches Verhalten von Sulfamido-acet-immonium-chlorid

Etwa 10 m Mol $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$ werden im Porzellantiegel 2 h im Trockenschrank bei bestimmter Temperatur erhitzt, im Exsikkator über $P_4O_{10}$ abgekühlt, gewogen und der Schmp. bestimmt. Die Ergebnisse gibt die folgende Tabelle wieder:

| Temp. in °C | Einwaage in g | Auswaage in g | Gewichts-differenz in g | Gewichts-differenz in % | Schmp. in °C |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 ° | 1,2898 | 1,2905 | + 0,7 | | 157 - 160 |
| | 1,2703 | 1,2702 | - 0,1 | | |
| 110 | 1,2905 | 1,2900 | - 0,5 | | |
| | 1,2702 | 1,2701 | - 0,1 | | 157 - 160 |
| 120 | 1,6904 | 1,6704 | - 20,0 | 1,2 | |
| | 1,7400 | 1,7166 | - 23,4 | 1,4 | |

Nach etwa 1,5 h sintert die Substanz und man erhält eine zähe, farblose Masse, die bei der Schmp.-Untersuchung zunehmend schmilzt, bei 160 ° weitgehend verflüssigt ist und sich von nun ab über gelb orange (165 °) nach braun (170 °) verfärbt.

Eine Anzahl von Reagensgläsern, die 0,5 g Substanz enthalten, werden im Ölbad stufenweise erhitzt (~ 5 min); die Temperatur mit Kontakt-thermometer und Relais eingestellt.

Bei der jeweiligen Temperatur wird eine Probe ent-

nommen, mit 1 ml $NH_3/H_2O$ nach dem Abkühlen versetzt und chromatographiert. Es ergibt sich folgendes Bild (CH 12 und CH 13): Bei

95 ° - 130 ° unverändert, noch keine Zersetzungsprodukte;
145 ° eine Vielzahl von Verbindungen tritt auf, z. B. Imido-disulfamid, Amidosulfat, Trisulfimid, Sulfat;
150 ° Imido-disulfamid-menge steigt;
160 ° - 180 ° die Zahl der Zerfallsprodukte nimmt zu bis 185 °, dann ist sie wieder rückläufig.

CH 12 Fl 1; LZ 12 h

Thermisches Verhalten von Sulfamido-acet-immonium-chlorid

CH 13 Fl 1; LZ 14 h

Thermisches Verhalten von Sulfamido-acet-immonium-chlorid

Thermisches Verhalten von N-Amino-sulfonyl-acetamidin

Etwa 10 mMol $H_3C-C(=NH)NH-SO_2-NH_2$ werden in einem Porzellanschälchen 2 h im Trockenschrank bei bestimmter Temperatur erhitzt, im Exsikkator über $P_4O_{10}$ abgekühlt, gewogen und der Schmp. bestimmt. Die Ergebnisse gibt die Tabelle wieder.

| Temp. in °C | Einwaage in g | Auswaage in g | Gewichts-differenz in g | Gewichts-differenz in % | Schmp. in °C |
|---|---|---|---|---|---|
| 90 | 1,2800 | 1,2793 | - 0,7 | | |
| | 1,3572 | 1,3571 | + 0,1 | | 125-130 |
| 100 | 1,2793 | 1,2793 | 0,0 | | |
| | 1,3571 | 1,3570 | - 0,1 | | 125-130 |
| 110 | 1,2793 | 1,2793 | 0,0 | | |
| | 1,3570 | 1,3570 | 0,0 | | 125-130 |
| 120 | 1,2793 | 1,2775 | 1,8 | 0,15 | |
| | 1,3570 | 1,3565 | 2,5 | 0,18 | |
| | | | Die leicht zusammengesinterte Substanz schmilzt von 90 ° aufwärts bis 125 ° | | |
| 130 | 1,2775 | 1,2023 | 75,2 | 6,3 | |
| | 1,3565 | 1,2762 | 80,3 | 6,3 | |
| | | | Völlig klare, durchsichtige, halbflüssige Schmelze | | |

Umsetzung von N-Amino-sulfonyl-acetamidin mit $SO_2Cl_2$

6,7 g Amidin (~ 50 mMol) werden mit 6,7 g $SO_2Cl_2$ (~50 mMol) in 100 ml siedendem Acetonitril (82 °) erhitzt. Nach 18 h Sieden dunstet man das überschüssige $CH_3CN$ ab und untersucht den Rückstand chromatographisch. Hauptsächlich lag neben vielen anderen Verbindungen Sulfamid-mono-sulfonat vor $H_2N-SO_2-NH-SO_3-NH_4$.

Die nach dem Abdunsten hinterbleibende zähe Masse wird unter Eis-Kochsalzkühlung langsam mit 50 ml konz. $NH_3$Wasser versetzt. Zur erzielten Lösung gibt man 100 ml Äthanol. Es entstehen zwei flüssige Phasen. Die schwerere wird abgetrennt und nach Reichelt (51) langsam mit Methanol versetzt. Die Fällung wird getrocknet (21 °, 12 Torr, $P_4O_{10}$, 24 h). Ausbeute 5,2 g ( ~ 50 %) $H_2N-SO_2NNH_4-SO_3NH_4$

57,6; 94,2 mg Sbst. 127,3; 211,3 mg $BaSO_4$
89,9; 126,2 mg Sbst. 17,4; 19,3 ml 0.1 n $H_2SO_4$

$H_2N-SO_2-N(NH_4)-SO_3NH_4$ Ber: S 30,0 N 26,6
(210) Gef: 30,1; 30,4 27,0; 27,0

Sulfamid mit $CH_3CN$ und HCl in Gegenwart von

a) Methylacetat

In eine kalte Lösung von 4,3 g Sulfamid (50 m Mol) und 2,1 g $CH_3CN$ (50 m Mol) in 100 ml Methylacetat $CH_3COOCH_3$ wird 3 h getrockneter HCl eingeleitet. Schwache Ausfällung erfolgt erst nach Zusatz von 0,5 l Äther. Über Nacht findet bei - 20 ° stärkere Kristallabscheidung statt. Ausbeute: 4,2 g Sulfamid vom Schmp: 90 ° - 92 °

52,9; 54,1 mg Sbst. 128,1; 130,4 mg $BaSO_4$
$(H_2N)_2SO_2$ Ber: S 33,4
(96) Gef: 33,1; 33,0

b) Dimethylformamid

10 g Sulfamid (100 m Mol) lösen sich in 50 ml kaltem Dimethylformamid, $HCON(CH_3)_2$ und werden mit 10 g $CH_3CN$ (250 m Mol) versetzt und 2 h getrockneter ClH eingeleitet. Auch nach 24 h Stehen trat keine Ausfällung ein. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgedunstet; unverändertes Sulfamid hinterblieb, das aus Methylacetat umkristallisiert wurde. Ausbeute: 8,5 g, Schmp: 89 ° - 90 °

50,5; 38,5 mg Sbst. 117,9; 93,5 mg $BaSO_4$
$(H_2N)_2SO_2$ Ber: S 33,4
(96) Gef: 33,5; 33,5

c) Dioxan

In 10 g (~100 m Mol) Sulfamid und 10 g (250 m Mol) $CH_3CN$, gelöst in 150 ml Dioxan wird 2 h trockener HCl eingeleitet. Die nach etwa 30 - 40 min erfolgte Abscheidung von 7,5 g Substanz kann aus Methylacetat umkristallisiert werden. Schmp: 89 ° - 91 °

56,4; 37,2 mg Sbst. 137,0; 89,2 mg $BaSO_4$
$(H_2N)_2SO_2$ Ber: S 33,4
(96) Gef: 33,5; 32,9

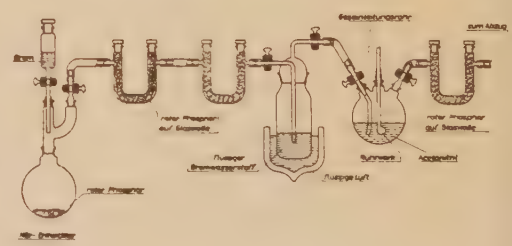
Umsetzung von Sulfamid, ClH und Benzonitril in Dioxan

In 16 g $(H_2N)_2SO_2$ und 41 g Benzonitril, gelöst in 150 ml Dioxan, wird HCl eingeleitet. Nach etwa 30 min scheiden sich farblose Kristalle ab. Ausbeute: 15,1 g. Lösen in 100 ml Äthanol und Fällen mit 1 l Äther liefert unverändertes Sulfamid. Schmp: 88 ° - 90 °

39,0; 47,4 mg Sbst. 111,2 mg $BaSO_4$
$(H_2N)_2SO_2$ Ber: S 33,4
(96) Gef: 33,6; 33,8

Sulfamido-acet-immonium-bromid, $H_3C-C(=NH_2^+Br^-)NH-SO_2-NH_2$

10 g Sulfamid (= 0,1 Mol) werden in 100 ml $CH_3CN$ unter kräftigem Rühren mit BrH, der durch langsames Erwärmen von flüssigem BrH zur Verfügung stand (Abb. 11), umgesetzt. Die Lösung färbt sich nach etwa 30 min gelb und erwärmt sich. Farb- und geruchlose Kristalle fallen aus.



Zur Reinigung werden 5 g in 20 ml Methanol gelöst und mit 400 ml Äther unter kräftigem Rühren gefällt. Ausbeute: 3,8 g (17 %), Schmp: 155 °

4,899 mg Sbst. 2,070 mg $CO_2$; 1,733 mg $H_2O$
56,4; 132,0 mg Sbst. 8,7; 144,3 mg $BaSO_4$
173,2; 70,0 mg Sbst. 8,0; 3,2 ml 0.1 n $AgNO_3$
65,9; 160,2 mg Sbst. 3,05; 7,3 ml 0.1 n NaOH

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_8N_3SO_2Br$ | Ber: | C 11,1 | H 3,7 | S 14,7 | Br 36,7 |
| (218) | Gef: | 11,5 | 3,9 | 14,8 | 36,9 |
| | | | | 14,4 | 36,5 |

<u>Sulfamido-acet-immonium-p-toluol-sulfonat, $H_3C-C(=NH_2^{+-}O_3S-C_6H_4-CH_3)NH-SO_2-NH_2$</u>

8,7 g (50 m Mol) $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$ werden in 50 ml kaltem abs. $CH_3OH$ gelöst und mit einer Lösung von 19,0 g (~ 100 m Mol) in 100 ml $CH_3OH$ vereinigt. Die klare Gesamtlösung wird im Vakuum (30 °, 15 - 20 Torr) zur Trockene eingedunstet. Den festen Rückstand trocknet man im Vakuum ( 20 °; 15 mm; 2 h); dann überführt man mit Methanol/Äther (1 : 4) auf einer Fritte. Ausbeute 4,9 g (~ 32 %), Schmp: 168 - 160 °. Farblose, kristalline Substanz, die mit $Ag^+$ keine Fällung gibt; löslich in $CH_3OH$, $C_2H_5OH$; unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer.

96,0; 87,2 mg Sbst. 146,5; 133,7 mg $BaSO_4$
6,680; 4,24 " " 8,432; 5,27 mg $CO_2$; 2,82; 1,946 mg $H_2O$
4,715 mg Sbst. liefern 0,625 ml $N_2$ (736 Torr, 26 °)
6,473 mg " " 0,815 ml $N_2$ (795 Torr, 23 °)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_9H_{15}N_3O_5S_2$ | Ber: | C 34,9 | H 4,9 | N 13,6 | S 20,7 |
| (309) | Gef: | 34,5; 35,6 | 4,7; 5,1 | 14,1;13,6 | 21,0; 21,1 |

<u>Sulfamido-acet-immonium- -naphthyl-sulfonat, $H_3C-C(=NH_2^+O_3S-C_{10}H_8^-)NH-SO_2-NH_2$</u>

Aus 10,4 g (50 m Mol) Naphthalin-sulfonsäure, $C_{10}H_8SO_3H$, und 8,7 g (0,05 Mol) Sulfamido-acet-immonium-chlorid wurden 2,5 g Sulfamido-acet-immonium- -naphthyl-sulfonat, $H_3C-C(=NH_2^+O_3S-C_{10}H_8)NH-SO_2-NH_2$ (~ 17 %) erhalten. Farblose Kristalle, deren wässerige Lösung mit $Ag^+$ keine Fällung gibt und stark sauer

reagiert. Schmp: 174 ° - 175 °

116,8; 82,5 mg Sbst. 161,9; 114,1 mg $BaSO_4$
3,866 mg Sbst. 5,854 mg $CO_2$; 1,512 mg $H_2O$
2.732 mg Sbst. liefern 0,325 ml $N_2$ (23 °, 733 Torr)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{16}N_4O_5S_2$ | Ber: | C 41,8 | H 4,4 | N 12,2 | S 18,7 |
| (346) | Gef: | 42,3 | 4,4 | 13,0 | 19,0; 19,0 |

Sulfamido-prop-immonium-chlorid, $H_3C-CH_2-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$

4,5 g Sulfamid (50 m Mol) werden in 125 ml Propionitril, $CH_3CH_2CN$, unter Rühren mit getrocknetem ClH umgesetzt. 40 min nach Beginn der ClH-Zufuhr trat starke kristalline Fällung ein. Nach 2 h filtriert man ab und löst in 50 ml $CH_3OH$; daraus kann das Immonium-chlorid mit etwa 200 ml Äther als schwach gelbliches Öl abgeschieden werden. In der Tiefkühltruhe bei -20 ° erstarrt es zu stäbchenförmigen, farblosen Kristallen. Ausbeute 3,6 g (41 %), Schmp: 160 ° - 162 °.

4,510 mg Sbst. 3,126 mg $CO_2$; 2,160 mg $H_2O$
84,3; 52,6 mg Sbst. 105,7; 67,0 mg $BaSO_4$
60,8; 105,2 mg Sbst. benötigen 3,25; 5,50 ml NaOH

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_{10}N_3SO_2Cl$ | Ber: | C 19,3 | H 5,3 | S 17,4 | HCl 19,6 |
| (188) | | 18,9 | 5,4 | 17,3 | 19,5 |
| | | | | 17,4 | 19,5 |

Sulfamido-carbo-methoxy-acet-immonium-chlorid
$H_3C-O-CO-CH_2-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$

7 g (74 m Mol) Sulfamid werden in 100 ml Cyanessigsäure-methyl-ester, $NC-CH_2CO^-OCH_3$, gelöst und unter Rühren getrockneter ClH eingeleitet. Nach 2 h beginnt die Ausfällung

farbloser, kristalliner Substanz. Nach weiteren 30 min wird die Reaktion beendet. Man löst die Fällung in 100 ml Äthanol, filtriert ab und versetzt mit 300 ml Äther bis zur Trübung. Danach läßt man in der Kühltruhe bei -20 ° über Nacht kristallisieren; es scheiden sich weiße, blättchenförmige Kristalle ab. Ausbeute: 7,0 g (45 %), Schmp: 120 ° - 125 °

4,585; 4,390 mg Sbst. 3,510; 3,380 mg $CO_2$; 1,800; 1,740 mg $H_2O$
3,007 mg Sbst. liefern 0,506 ml $N_2$ (28 °, 726 Torr)
3,168 mg Sbst. liefern 0,526 ml $N_2$ (27 °, 727 Torr)
25,0; 40,0 mg Sbst. 53,2; 86,1 mg $BaSO_4$
9,878; 10,384 mg Sbst. 9,930; 10,320 mg $BaSO_4$
9,878; 10,384 mg Sbst. 9,930; 10,320 mg $BaSO_4$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_4H_{10}SO_4N_3Cl$ | Ber: | C 20,7 | H 4,0 | N 18,1 | S 13,8 |
| (321) | Gef: | 20,9 | 4,4 | 18,2 | 13,7; 13,8 |
| | | 21,0 | 4,4 | 18,1 | 13,8; 13,6 |

<u>Sulfamido-carbo-äthoxy-acet-immonium-chlorid</u>

$H_3C-CH_2-O-CO-CH_2-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$

130 g Cyanessigsäure-äthyl-ester, $NC-CH_2-CO-OC_2H_5$, und 10 g (10 % m Mol) Sulfamid werden unter Erwärmen auf dem Wasserbad mit getrocknetem ClH umgesetzt. Nach etwa 45 min beginnt die Ausfällung farbloser Kristalle. Jetzt wird die Wärmezufuhr abgebrochen und noch ca. 15 min ClH eingeleitet. Dann läßt man einige Stunden bei Raumtemperatur stehen und saugt ab. Das erhaltene Rohprodukt wird in 50 ml Methanol gelöst, mit 1,5 l Äther versetzt und in der Kühltruhe über Nacht verwahrt. Ausbeute: 13,5 g (25 %), Schmp: 124 °

4,265; 4,602 mg Sbst. 3,803; 4,085 mg $CO_2$; 1,869; 1,990 mg $H_2O$
156,3 mg Sbst. 147,3 mg $BaSO_4$
103,8; 86,5 mg Sbst. 4,20; 3,50 ml 0.1 n $AgNO_3$
112,3 mg Sbst. 4,70 ml 0.1 n NaOH

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_5H_{12}N_3O_4SCl$ (246) | Ber: | C 24,5 | H 4,9 | S 13,1 | Cl 14,5 |
| | Gef: | 24,3; 24,2 | 4,9;4,8 | 12,9 | 14,4 |
| | | | | | 14,5 |
| | Ber: | HCl 14,9 | | | |
| | | 15,3 | | | |

Substituierte Sulfamide mit $CH_3CN$ und HCl

6,2 g (50 m Mol) asym.Dimethylsulfamid, $(CH_3)_2N-SO_2-NH_2$, werden in 200 ml $CH_3CN$ mit trockenem ClH unter Rühren umgesetzt. Nach 30 min ist eine klare Lösung entstanden, die sich von selbst zum Sieden erhitzt. Nach 2 h tritt Ausfällung ein; 20 g Rohprodukt werden erhalten. Schmp: 128 ° - 130 °. In 200 ml Äthanol gelöst und mit 250 ml Äther gefällt, kristallisieren beim Stehen lange Nadeln vom Schmp. 130 ° aus. Ausbeute 4,2 g. Die S-freie Substanz enthält C,H,N,Cl und reagiert stark sauer.

Auch bei der Umsetzung von 10 g ( 75 m Mol) sym. Dibutylsulfamid $(C_4H_9NH)_2SO_2$ mit HCl in 100 ml $CH_3CN$ bildet sich nach tagelangem Stehen das Acetamid-hydrochlorid in einer Ausbeute von 3,7 g.

4,604 mg Sbst. 4,277 mg $CO_2$; 2,607 mg $H_2O$
4,678 mg Sbst. liefern 0,618 ml $N_2$ (23 °, 740 Torr)
148,0 mg Sbst. 12,50 ml 0.1 n NaOH

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $(CH_3CONH_2)$ - HCl (95,5) | Ber: | C 25,2 | H 6,3 | N 14,2 | HCl 38,2 |
| | Gef: | 25,2 | 6,3 | 14,8 | 38,7 |

Aus der Lösung von 7,1 g (50 m Mol) Monobutylsulfamid, $C_4H_9NH-SO_2NH_2$, konnte beim Versetzen mit Äther keine Ausfällung erzielt werden. Dunstet man das Solvens ab, so hinterbleibt zunächst eine halbfeste, farblose Masse, die beim Anreiben mit etwas Benzol/Wasser langsam kristallisierte. Die Ausgangsverbindung wurde zurückerhalten. Schmp: 45 ° - 50 °

Umsetzung von Imido-disulfamid mit $CH_3CN$ und HCl

17 g $HN(SO_2NH_2)_2$ (etwa 0,1 Mol) werden in 100 ml $CH_3CN$ unter Rühren mit getrocknetem ClH umgesetzt. Die Lösung erwärmt sich dabei auf etwa 40 °. Nach etwa 2 h geht die Temperatur zurück und 11,5 g Rohprodukt können abgesaugt werden. In 100 ml Äthanol gelöst und mit 500 ml Äther gefällt, werden Kristalle vom Schmp. 156 ° - 158 ° (20 °, 12 Torr; 24 h; $H_2SO_4$) erhalten. Es liegt Sulfamido-acetimmonium-chlorid vor. Ausbeute 2,3 g (6,8 %).

157,2; 98,3 mg Sbst. 9,20; 5,85 ml 0.1 n NaOH
142,5; 148,3 mg Sbst. 8,35; 8,55 ml 0.1 n $AgNO_3$
47,7; 51,0 mg Sbst. 66,2; 75,4 mg $BaSO_4$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_2H_8N_3SO_2Cl$ | Ber: | S 18,5 | Cl 20,1 | ClH 21,1 |
| (174) | Gef: | 19,0; 18,7 | 20,8; 20,5 | 21,3; 21,7 |

Umsetzung von Harnstoff mit Acetonitril und Chlorwasserstoff

a) 40 g (2/3 Mol) Harnstoff werden in 200 ml absol. $CH_3CN$ in einem Dreihalskolben mit getrocknetem ClH umgesetzt. Nach etwa 10 min ist der Harnstoff in ein schweres Öl umgewandelt, das sich nach Abstellen der Rührung unter dem $CH_3CN$ abscheidet. Man leitet noch weitere 30 min ClH ein. Dann wird die Apparatur (Abb. 12) gedreht und das Öl unter Feuchtigkeitsausschluß von geringen, noch nicht umgesetzten Harnstoffresten abgetrennt und dabei durch eine auf den Kolben aufgesetzte Doppelwegfritte in einen damit verbundenen Scheidetrichter gesaugt. Dort kann die Trennung von $CH_3CN$ durchgeführt werden. Das schwere Öl wird nun in einen ebenfalls bereits mit dem Scheidetrichter verbundenen Kolben überführt. Nach einigen Stunden kristallisiert bei -20 ° (Tiefkühltruhe) das Öl in langen Nadeln und kann von geringen Mengen Acetonitril durch

Absaugen und dann durch Vakuumbehandlung befreit werden. Ausbeute 41 g ( ~ 43 %) an Harnstoff-hydrochlorid. Die grobkirstalline Substanz ist sehr hygroskopisch.

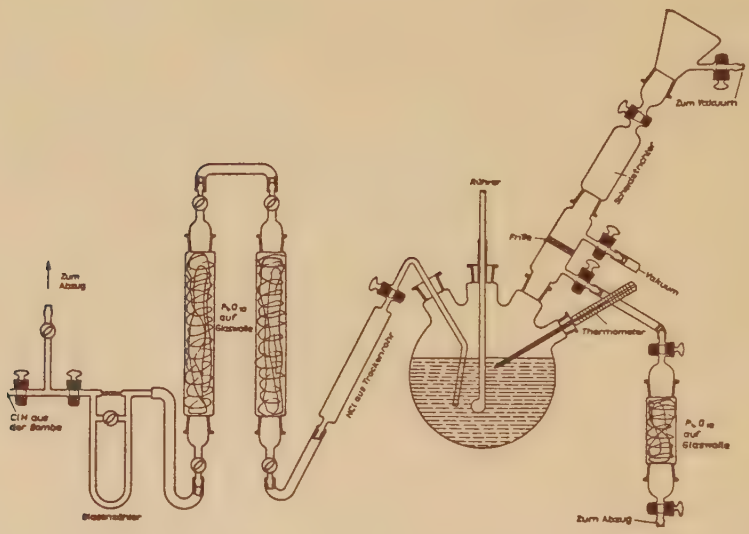



Abb. 12

266,0; 262,5 mg Sbst. 34,55; 53,40 ml 0.1 n $H_2SO_4$
5,924 mg Sbst. 2,782 mg $CO_2$; 2,895 mg $H_2O$
105,9; 104,5 mg Sbst. 10,70; 10,50 ml 0.1 n NaOH
214,3; 304,5 mg Sbst. 21,0; 30,7 ml 0.1 n $AgNO_3$

| | | | | | | Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $(H_2N)_2CO \cdot HCl$ | Ber: | N 29,0 | C 12,5 | H 5,2 | HCl 37,8 | 36,8 |
| (96,5) | Gef: | 28,7; | 12,8 | 5,5 | 36,2 | 34,7 |
| | | 28,5 | | | 36,8 | 35,7 |

b) Unterbricht man die Umsetzung von $(H_2N)_2CO$ mit HCl in $CH_3CN$ unmittelbar nach der Abscheidung des schweren Öles (nach 10 - 15 min) und arbeitet wie beschrieben auf, so erhält man über Nacht bei - 20 $^{o}$ eine harte Kristallmasse.

Ausbeute: 42 g (81 %) an Diharnstoff-hydrochlorid (20 °; 0,1 Torr; $P_4O_{10}$; 24 h) Schmp: 55 - 60 °

194,0; 189,7 mg Sbst. 45,10; 43,75 ml 0.1 n $H_2SO_4$
4,615 mg Sbst. 2,614 mg $CO_2$; 2,147 mg $H_2O$
164,6 mg Sbst. 17,15 ml 0.1 n $AgNO_3$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $2(H_2N)_2CO \cdot HCl$ | Ber: | N 35,9 | C 15,3 | H 5,8 | Cl 22,7 |
| (157) | Gef: | 32,4;32,4 | 15,5 | 5,1 | 23,1 |

Umsetzung von Thioharnstoff mit $CH_3CN$ und ClH

Man löst 40 g (0,5 Mol) Thioharnstoff in 200 ml $CH_3CN$ und leitet eine Stunde ClH in die Lösung ein. Unter Erwärmen wird die Lösung nach etwa 10 - 15 min zu einem dicken Brei. Man nimmt in Methanol auf und scheidet mit Äther ein Öl ab, das beim Kühlen mit Aceton/Trockeneis erstarrt. Ausbeute: 5,4 g (91 %); Schmp: 95 ° - 98 °; löslich in Alkoholen, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Pyridin (in Hitze).

4,662 mg Sbst.; 1,859 mg $CO_2$; 1,927 mg $H_2O$
2,095; 2,706 mg Sbst. 0,480; 0,626 ml $N_2$ (28 °, 729 Torr)
110,5; 160,5 mg Sbst. 10,02; 14,80 ml 0.1 n NaOH

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $(H_2N)_2CS \cdot HCl$ | Ber: | C 10,6 | N 24,9 | H 4,5 | ClH 32,5 |
| (122,5) | Gef: | 10,9 | 24,9;25,2 | 4,6 | 32,4 |
| | | | | | 32,6 |

Umsetzung von Urethan mit $CH_3CN$ und HCl

89 g Urethan ( ~ 1 Mol) lösen sich in $CH_3CN$ unter Abkühlen. Man leitet unter Rühren etwa 30 min ClH ein. Nach etwa 5 min beginnt sich die Lösung zu erwärmen, nach weiteren 5 min färbt sie sich gelblich. Über Nacht entstehen 60 g

große, farblose Kristalle - Schmp: 175 ° - 178 ° - aus, die abgetrennt werden und aus 350 ml Methanol mit 250 ml Äther unter langsamen Zutropfen gefällt werden. Ausbeute 33,5 g (20 %), Schmp: 180 ° - 181 ° (unter kräftiger Gasentwicklung und Gelbfärbung).

4,874; 4,815 mg Sbst. 6,523; 6,360 mg $CO_2$; 2,576; 2,800 mg $H_2O$
108,6; 132,0 mg Sbst. 13,00; 16,35 ml 0.1 n $H_2SO_4$
179,6; 151,5 mg Sbst. 10,65; 8,90 ml 0.1 n $AgNO_3$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_5H_{11}N_2O_2Cl$ | Ber: | C 36,0 | H 6,6 | N 16,9 | Cl 21,3 |
| (167) | | 36,5; 36,0 | 5,9; 6,5 | 16,8; 17,3 | 21,1 |
| | | | | | 20,8 |

Die Verbindung reagiert in wässeriger Lösung praktisch neutral.

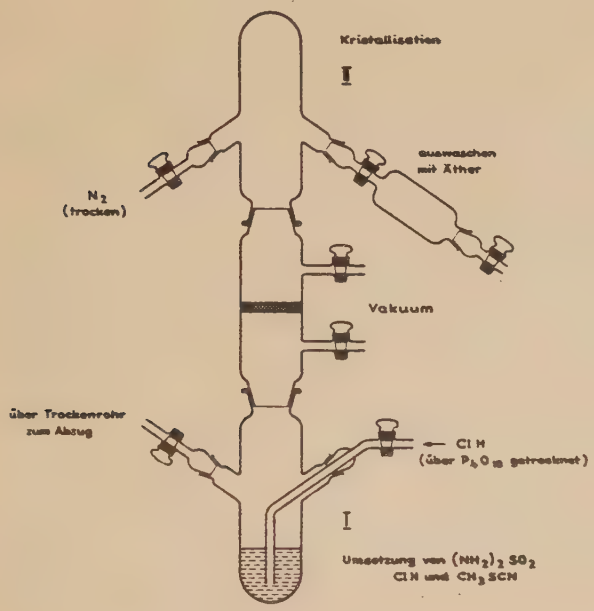
<u>Methyl-mercapto-N-amino-sulfonyl-form-amidinium-chlorid,</u>

$H_3C-S-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$

4,8 g (50 m Mol) Sulfamid werden in 100 g Methylrhodanid schwach erwärmt und mit $P_4O_{10}$ getrockneter ClH eingeleitet. Nach etwa 45 min trennt man vom ungelösten Sulfamid in der Schutzgasfritte (Abb. 13) ab und überführt in das Schlenkrohr II. Im Verlauf von 2 Tagen schieden sich bei Raumtemperatur aus der Lösung reichlich farblose Kristalle ab. Die Lösung wird durch die Schutzgasfritte wieder in das Schlenkrohr I überführt und von dort im Vakuum abgedunstet. Der Kristallrückstand wird dreimal mit je 20 ml absol. Äther gewaschen und getrocknet (20 °, 1 Torr, 24 h). Farblose, übelriechende Kristalle, die gegen Luftfeuchtigkeit empfindlich sind und sich bei längerem Stehen zersetzen.

13,972 mg Sbst. 5,821 mg $CO_2$; 5,405 mg $H_2O$
5,860 mg Sbst. liefern 1,396 ml $N_2$ ( 23 °, 744 mm)
45,3; 19,1 mg Sbst. 109,6; 45,7 mg $BaSO_4$

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_8S_2N_3O_2Cl$ | Ber: | C 11,8 | H 3,9 | S 31,2 | N 20,4 |
| (206) | | 11,4 | 4,3 | 30,9;30,2 | 18,3 |




Versuchsanordnung zur Darstellung von $CH_3-S-C$ ⟨ $NH_2^+Cl^-$ / $NH-SO_2-NH_2$

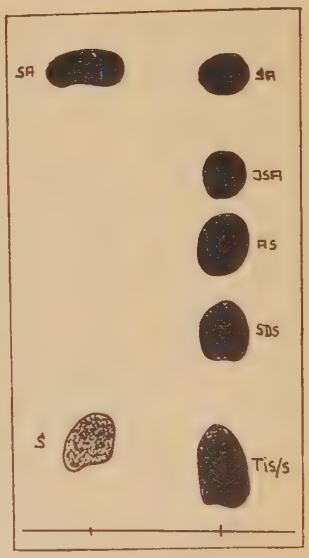
Abb. 13

Reaktion von $SO_2Cl_2$ mit $(H_2N)_2SO_2$ (Molverhältnis 2 : 1)

18,4 g $(H_2N)_2SO_2$ (200 m Mol) werden in 200 ml siedendem Acetonitril ( ~ 82 °) mit 54 g (400 mMol) $SO_2Cl_2$ umgesetzt, das innerhalb von 2 h langsam zugetropft wird. Nach insgesamt 18 h arbeitet man in früher beschriebener Weise (44) auf Ammonium-tera-sulfimid auf. Ausbeute 0,5 g $(NH_4NSO_2)_4$; 1,5 % bezogen auf Sulfamid.

Schütteln von Sulfamid mit $SO_2Cl_2$ bei Raumtemperatur in $CH_3CN$ (1:1)

9,6 g (0,1 Mol) Sulfamid wurden mit 13,5 g (0,1 Mol) $SO_2Cl_2$ in 100 ml $CH_3CN$ 19 h auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Abdunsten des Solvens (20 °, 12 Torr) blieb der Kolben noch 24 h an der Wasserstrahlpumpe mit zwischengeschalteten Trockenrohren. Dadurch sollen $SO_2Cl_2$Reste und $CH_3CN$ weitgehend entfernt werden. 9,7 g trockener Substanz blieben zurück. Am Chromatogramm erkennt man viel Sulfamid und wenig Sulfat. Es dürfte von $SO_2Cl_2$Resten herrühren, da eine schwache AgCl-Fällung erhalten wurde.




CH 14
Sulfamid und $SO_2Cl_2$ bei Raumtemperatur in $CH_3CN$
Fl 1 LZ 13 h
Bahn I: Rückstand
Bahn II: 3 µl T 1

Sulfamid und $SO_2Cl_2$ (Molverh. 1 : 1) in siedendem $CH_3CN$

$(NH_4NSO_2)_4$ wurde wie folgt nach der Vorschrift von Bencker, Leiderer und Meuwsen dargestellt:

3,8 g (40 mMol) reines $(H_2N)_2SO_2$ werden in 25 ml reinem $CH_3CN$ mit 5,4 g (40 mMol) frisch destilliertem $SO_2Cl_2$ unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad erhitzt. Um Überhitzen und Siedverzug zu vermeiden, wurden Siedkapillaren aus Glas verwendet. Nach 18 h Sieden wurde bei 25 ° - 30 ° und 20 Torr das Lösungsmittel unter Feuchtigkeitsausschluß entfernt. Der Rückstand wird mit Eiswasser gekühlt und eine eiskalte Mischung aus 10 ml konz. $NH_3/H_2O$ und 20 ml Wasser zugeführt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wird unter weiterem Zusatz von Wasser eben gelöst; man filtriert und läßt langsam, zuletzt in Eiswasser, abkühlen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden mehrmals mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, endlich über $P_4O_{10}$ oder $SO_4H_2$ im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute wechselt und beträgt durchschnittlich 30 %.

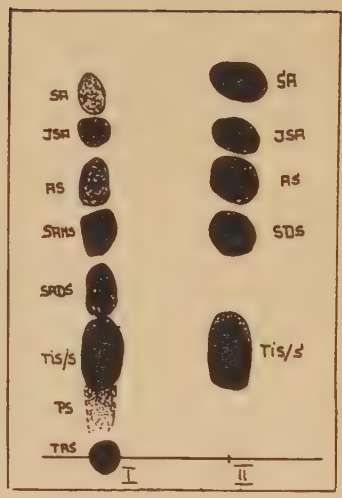
133,1; 104,5 mg Sbst. 321,4; 256,7 mg $BaSO_4$
176,0 mg Sbst. 18,7 ml 0.1 n $SO_4H_2$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(NH_4NSO_2)$ | Ber: S 33,4 | $N_{NH_4}$ | 14,6 |
| (96) | Gef: 33,1; 33,8 | | 14,9 |

Die nach dem Einebnen verbliebene Mutterlauge der Umsetzungsprodukte wurde chromatographisch untersucht. Es finden sich Sulfamid, Imido-disulfamid, Amidosulfat, Sulfamid-monosulfonat, Sulfamid-disulfonat, Sulfat, $NH_4$Trisulfimid und $NH_4$Tetrasulfimid (CH 15). Das nach diesen Umsetzungen abdestillierte $CH_3CN$ enthält noch $SO_2Cl_2$.

CH 15
Mutterlauge der Umsetzung
Sulfamid/$SO_2Cl_2$ ( 1 : 1)
nach Einengen

Fl 1 LZ 12 h
Bahn I: Reaktionsgut
Bahn II: 3 µl T 1

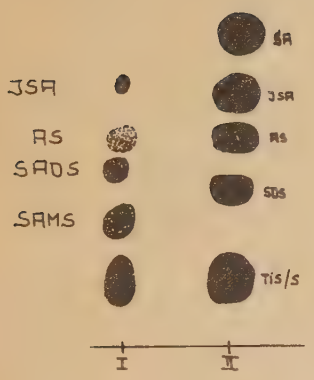



<u>Sulfamid und zutropfendes $SO_2Cl_2$ in siedendem $CH_3CN$</u>
(Molverhältnis 1 : 1)

22,4 g (~240 mMol) $(H_2N)_2SO_2$ werden in 250 ml $CH_3CN$ gelöst und am Rückflußkühler auf 95 ° - 100 ° erhitzt. Trockenrohre mit $P_4O_{10}$ auf Glaswolle verhindern den Zutritt von Feuchtigkeit. Nach etwa 30 min siedet das Gemisch; Sulfamid hat sich gelöst. Jetzt läßt man über eine Kolonne eine Lösung von 10 g $SO_2Cl_2$ in 50 ml $CH_3CN$ (Lösung I) langsam innerhalb von 2 1/2 h zutropfen. Die Kolonne verteilt das zutropfende $SO_2Cl_2$ weitgehend gleichmäßig im $CH_3CN$ und führt es auch an der Eintropfstelle sehr verdünnt dem Reaktionsgemisch zu. Nach 45 min tritt die erste Fällung auf, die mit der Zeit zunimmt. Nachdem die Lösung I zugetropft ist, wird eine zweite Lösung von 22,4 g $SO_2Cl_2$ in 50 ml $CH_3CN$ ebenfalls tropfenweise in 2 h dem Reaktionsgemisch zugegeben. Nach insgesamt 24 h Sieden arbeitet man auf $(NH_4NSO_2)_4$. Das abdestillierte

$CH_3CN$ enthält noch $SO_2Cl_2$. Ausbeute 13,5 g (30 %) $(NH_4NSO_2)_4$.

Das Filtrat wurde nach Abtrennung von $(NH_4NSO_2)_4$ in drei verschiedenen Konzentrationen untersucht (CH 16, CH 17)



CH 16

Fl 1 LZ 12 h
Bahn I: 1 µl Filtrat
" II: 3 µl T 1

CH 17

Fl 1 LZ 12 h
Bahn I: 2 µl Filtrat
" II: 3 µl "
" III: 3 µl T 1

Aus dem Grad der Schwärzung der Flecken läßt sich entnehmen, daß Trisulfimid und Sulfat in größeren Konzentrationen vorliegen, gefolgt von Sulfamid-disulfonat und wenig Sulfamid-monosulfonat, Amidosulfat sowie Imidodisulfamid. Sulfamid erscheint erst nach Auftragen großer Konzentrationen auf dem

Chromatogramm. Es kann daher gefolgert werden, daß das eingesetzte Sulfamid praktisch völlig aufgebraucht wurde.

Umsetzung von $(NH_2)_2SO_2$ mit zutropfendem $SO_2Cl_2$ (Molverhältnis 3 : 1 ) in siedendem $CH_3CN$

48 g $SO_2(NH_2)_2$ (500 mMol) werden unter Rühren in 100 ml $CH_3CN$ in einem 1 l-Dreihalskolben unter Feuchtigkeitsausschluß bei 95 ° - 100 ° gelöst. Ist dies nach etwa 45 min gescheben, so läßt man über eine Kolonne (Abb. 10) im Laufe von 2 h eine Lösung von 21,6 (160 mMol) $Cl_2SO_2$ in 100 ml $CH_3CN$ in den Reaktionskolben tropfen. Dabei beginnt sich Substanz aus der schwach gelben Lösung auszuscheiden. Die Fällung ballt sich zu einer zähen Masse zusammen, das Rühren wird eingestellt. Nach 24 h ist die Umsetzung beendet.

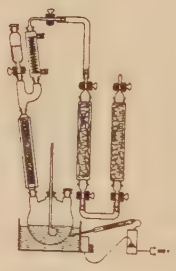


Abb. 10

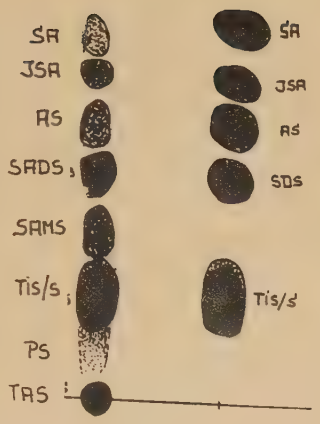
$CH_3CN$ wird (20 ° - 30 °, 10 - 15 Torr) abdestilliert und wieder kondensiert. Den staubtrockenen Rückstand (55 - 60 g) schüttelt man mit etwa 200 ml $NH_3/CH_3OH$ (etwa 20 molar). Nach dem Abdestillieren von $NH_3/CH_3OH$ löst man den Rückstand in der eben ausreichenden Menge von heißem $NH_3/H_2O$, filtriert heiß und läßt über Nacht im Kühlschrank kristallisieren. Zweimal mit eiskaltem Wasser gewaschen, wird das Präparat getrocknet.

Ausbeute: 28 g (91 % bezogen auf $Cl_2SO_2$ oder 30 % bezogen auf Sulfamid.

2,839 mg Sbst. liefern 0,773 ml $N_2$
(26 °C; 748 Torr)
115,9 mg; 12,0 ml 0.1 n HCl

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $N_2H_4SO_2$ | Ber: N | 29,2 | $N_{NH_4}$ | 14,6 |
| (96) | Gef: | 28,8 | | 14,5 |

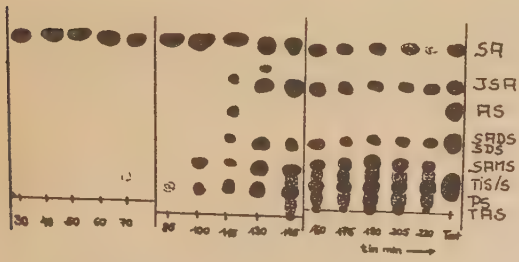
Die nach dem Einengen verbliebene Mutterlauge wurde chromatographisch untersucht (CH 18). Es finden sich: Sulfamid, Imidodisulfamid, Amidosulfat, Sulfamidmonosulfonat, Sulfamid-disulfonat, Sulfat, $NH_4$Trisulfimid und $NH_4$-Tetrasulfimid.




CH 18

Fl 1 LZ 12 h
Bahn I: 3 µl Mutterlauge
Bahn II: 3 µl T 1

Der zeitliche Ablauf dieser Reaktion wurde chromatographisch verfolgt. Zu bestimmten Zeiten entnahmen wir jeweils 0,2 ml Reaktionsgemisch einschließlich vorhandener Festsubstanz, lösten in 2 ml 2 n $NH_3/H_2O$ und trugen davon jeweils 2 µl auf Papier 2043 a (Schleicher & Schüll, Dassel/Einbeck) auf.
LZ 14 h, Fl 1 (Abb. 32 : 30 - 220 min; Abb. 33 : 235 - 460 min).




CH 19

Reaktionsablauf $(H_2N)_2SO_2$ mit $Cl_2SO_2$ ( 3 : 1) in heißem $CH_3CN$ 30 - 220 min. Die jeweilige Entnahmezeit ist an der Abszisse abzulesen.
Fl 1 LZ 12 h

| | | |
|---|---|---|
| Nach | 30 min | ist Sulfamid in siedendem $CH_3CN$ gelöst |
| " | 40 min | beginnt $Cl_2SO_2$ zuzutropfen |
| " | 60 - 70 min | ist neben Sulfamid wenig Sulfat nachweisbar, das vom $Cl_2SO_2$ herrührt |
| " | 100 min | tritt Sulfamid-Monosulfonat auf (das in der Lösung wohl als Sulfohalogenid vorliegt) |
| " | 115 min | also fast 2 h, sind auch Imidodisulfamid, Amidosulfat und Sulfamid Disulfonat in etwa gleicher Menge zu erkennen |
| " | 130 min | ist Amidosulfat wieder verschwunden |
| " | 145 min | entstehen Tetrasulfimid und Polysulfimid $(O_2S\text{-}NH)_x$-Ketten |
| " | 160 - 220 min | nimmt ihre Konzentration und die des Tetrasulfimids zu. Sulfamid nimmt ab; Imidodisulfamid ist wie Trisulfimid in etwa gleicher Menge zugegen |
| " | 220 - 460 min | Diese Entwicklung hält bis zum Ende der Reaktion an. |

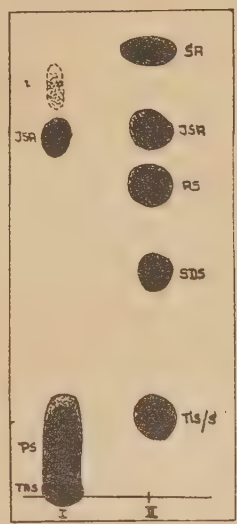
CH 20
Reaktionsablauf
$(H_2N)_2SO_2$ mit
$Cl_2SO_2$ (3 : 1)
in siedendem
$CH_3CN$
235 - 460 min
Fl 1 LZ 12 h

Da im Zeitraum von 4-8 h die Sulfamid-Konzentration sehr stark absinkt, arbeiteten wir Umsetzungen von 24 g $(H_2N)_2SO_2$ in 75 ml $CH_3CN$ mit 10,8 g zutropfendem $Cl_2SO_2$ (in 50 ml $CH_3CN$) (Molverhältnis 3 : 1) nach 4 h und 8 h auf $(NH_4NSO_2)_4$ auf.

Ausbeuten nach 4 h: 0,8 g (5 %) bezogen auf $SO_2Cl_2$
8 h: 2,1 g (13,4 %) bezogen auf $SO_2Cl_2$
16 h: 15,7 g (58,3 %) bezogen auf $SO_2Cl_2$
20 h: 24,4 g (87 %) bezogen auf $SO_2Cl_2$

## Untersuchung des Acetonitrils der Umsetzung Sulfamid mit $SO_2Cl_2$ (3 : 1)

Saugt man nach 20 h Reaktionsdauer das $CH_3CN$ unter Feuchtigkeitsausschluß ab, so erhält man eine völlig klare Lösung. Ihr Chromatogramm läßt Tetrasulfimid, Polysulfimidsulfonsäuren (als Sulfohalogenide) in Lösung ?), Imidodisulfamid sowie geringe Sulfamidreste (CH 21) erkennen. Bereits nach 1 h hat sich wieder Substanz ausgeschieden, deren Schmp: 271 ° - 279 ° ist. Das Ba-Salz dieser Substanz löst sich in kalter 2 n HCl.




CH 21
S-N-Verbindungen in $CH_3CN$
Fl 1 LZ 14 h
Bahn I: 3 µl $CH_3CN/NH_3$
Bahn II: 3 µl T 1

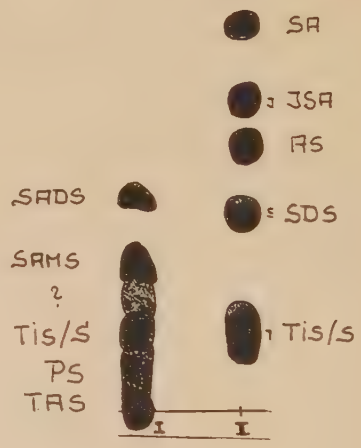
156,2; 155,0 mg Sbst. benötigen 16,50; 16,20 ml 0.1 n $H_2SO_4$
129,5 mg Sbst. 311,4 mg $BaSO_4$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $NH_4NSO_2$ | Ber: S 33,4 | $N_{NH_4}$ | 14,6 |
| (96) | 33,0 | | 14,8 |
| | | | 14,7 |

## Rückstand der Umsetzung von Sulfamid mit $SO_2Cl_2$ in siedendem $CH_3CN$

Der Rückstand (44,3 g) einer 24 h Umsetzung von 48 g Sulfamid und 21,6 $SO_2Cl_2$ in siedendem $CH_3CN$ wird papierchromatographisch untersucht. Das Chromatogramm CH 22 weist auf: Sulfamid-mono-sulfonat, Sulfamid-disulfonat, Sulfat, Polysulfimid-sulfonate, Trisulfimid und Tetrasulfimid.

Die wässerige Lösung reagiert neutral, die mit $Ba^{2+}$ erzielte Fällung löst sich in kalter 2 n HCl. Die Fällung mit $Ag^+$ löst sich in 2 n $HNO_3$, läßt sich aber nicht aus Wasser umkristallisieren. Der Schmp. des Rückstandes beträgt 215 °. Lösungsversuche in Chloroform, Methylenchlorid, Dimethylformamid, Äther, Petroläther und Aceton hatte keinen Erfolg. In Methanol wird ein Teil gelöst, der, chromatographisch untersucht, sich als Gemisch mehrerer Substanzen erwies.




CH 22

Rückstand der Umsetzung von $(H_2N)_2SO_2$ und $Cl_2SO_2$ (Molverhältnis 3 : 1) in $CH_3CN$

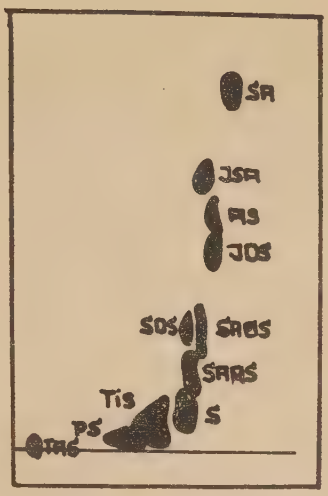
Fl 1 LZ 14 h

Bahn I: Rückstand

Bahn II: 3 µl T 1

Untersuchung des festen Reaktionsgutes der Umsetzung Sulfamid mit $SO_2Cl_2$ (Molverhältnis 3 : 1) in siedendem $CH_3CN$

Die Mutterlauge einer Umsetzung von $SO_2(NH_2)_2$ mit $Cl_2SO_2$ im Molverhältnis 3 : 1 (24 h Reaktionsdauer, zutropfendes $Cl_2SO_2$) wurde zweidimensional chromatographiert, um alle noch vorhandenen N-S-Verbindungen zu erfassen (CH 23).

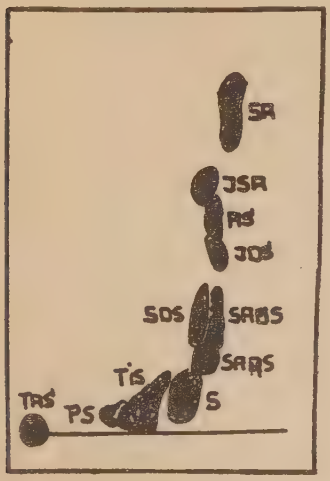



CH 23

Fl 1; 12 h; senkrecht dazu Fl 2; 12 h

5 l aus der $(NH_4NSO_2)_4$-Darstellung.

Molverhältnis 3 : 1 (bei zutropfendem $Cl_2SO_2$ in $CH_3CN$




In einem weiteren Versuch wurden dieser Mutterlauge noch Sulfamiddisulfonat, Imidodisulfonat und Sulfamid-disulfonat zugesetzt (CH 26). Die beiden Chromatogramme sind identisch.

CH 26

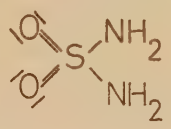
Fl 1 12 h; senkrecht dazu Fl 2 12 h

5 µl Umsetzungsprodukte aus der $(NH_4NSO_2)_4$Darstellung (Molverhältnis 3 : 1) + IDS, SAMS, SADS zweidimensional

IR-Spektren von Sulfamido-acet-immonium-chlorid, $H_3C-C(=NH_2^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$, und N-Amino-sulfonyl-acetamidin, $H_3C-C(=NH)NHSO_2NH_2$

von Dr. E. Lindner, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen (Vorstand: Prof. Dr. H. Behrens).

Auf Grund der vorhandenen Symmetrieelemente gehört das Sulfamid eindeutig zur Punktgruppe $C_{2v}$. Da ein fünfatomiges Modell (bei Annahme von $NH_2$ als Punktmasse) vorliegt,



sind insgesamt 9 IR-aktive Normalschwingungen, davon 4 Valenzschwingungen der Rassen $A_1$, $B_1$ und $B_2$ zu erwarten. Nach der Schwingungsanalyse können folgende Absorptionsbanden zugeordnet werden (vgl. auch K. Andreß und H. Hofmann, 92 ).

$\nu_1(A_1)$ (IR,R)
$\nu_{S-N}$ : 536 $cm^{-1}$ (ss)

$\nu_2(A_1)$ (IR,R)
$\nu_{S-O}$ : 1169 $cm^{-1}$ (ss)

$\nu_3(A_1)$ (IR,R)
$\nu_{N-S-N}$ : 905 $cm^{-1}$ (s)

$\nu_4(A_1)$ (IR,R)
$\delta_{O-S-O}$ : 935 $cm^{-1}$ (m)

$\nu_5(A_2)$ (R)

$\nu_6(B_1)$ (IR,R)
$\nu_{S-N}$ : 560 $cm^{-1}$ (m)

$\nu_7(B_1)$ (IR,R)
$\rho_w\ S(NH_2)_2$ --

$\nu_8(B_2)$ (IR,R)
$\nu_{S-O}$ : 1360 $cm^{-1}$ (ss)

$\nu_9(B_2)$ (IR,R)
$\rho_r\ S(NH_2)_2$ --

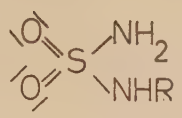
$\nu_{as\ N-H}$ : 3346 $cm^{-1}$ (ss)

$\nu_{sym\ N-H}$ : 3249 $cm^{-1}$ (s)

$\delta_{N-H}$ : 1558 $cm^{-1}$ (m)

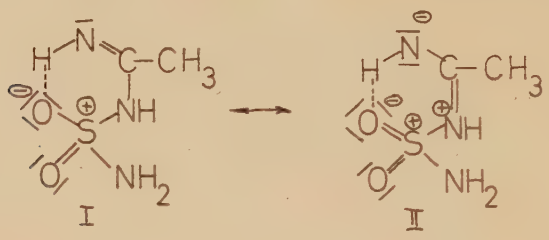
$\rho_{N-H}$ : 725 $cm^{-1}$ (s)

Durch formale Substitution eines H-Atoms im Sulfamid durch den Acetamidin-Rest (R = $H_3C-C(=NH)-$ ) wird die Symmetrie des Moleküls herabgesetzt. Betrachtet man $NH_2$ bzw. NHR als Punktmassen

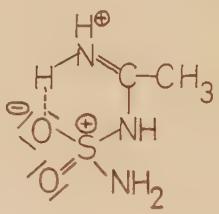


so gehören Sulfamido-acet-immonium-chlorid und N-Amino-sulfonyl-acetamidin zur Punktgruppe $C_s$ . Erwartungsgemäß ist im Spektrum des N-Amino-sulfonyl-acetamidins die asymmetrische S-O-Valenzschwingung nach langen Wellen verschoben, während die asymmetrische S-O-Streckschwingung um ca. 8 Wellenzahlen im Bereich höherer Frequenzen absorbiert. Vergleicht man die IR-Spektren des freien Amidins und des Hydrochlorids ($C_s$) miteinander, so fällt auf, daß die C-N-Valenzschwingung im Hydrochlorid nach längeren, die C=N-Valenzschwingung dagegen nach kürzeren Wellen verschoben ist. Damit ist einerseits der salzartige Charakter der Verbindung $H_3C-C(=NH_2{}^+Cl^-)NH-SO_2-NH_2$, andererseits aber auch das Vorliegen von Wasserstoffbrücken in beiden Verbindungen bewiesen. Die Tatsache wird auch erhärtet durch die Verschiebung der N-H-Valenzschwingung nach längeren Wellen, wie sie in beiden Fällen auch erfolgt. Im Spektrum des Sulfamido-acet-immonium-chlorids erhält man im Bereich der $\nu_{N-H}$ eine sehr breite und intensive Absorption.

Durch die Ausbildung der "H-Brücken" wird die Stabilität der beschriebenen Verbindungen $H_2N-SO_2-NHR$ (R: $H_3C-C(=NH)$ bzw. $H_3C-C(=NH_2^+)-$ ) wesentlich erhöht. Das freie Amidin kann durch folgende mesomere Grenzformeln beschrieben werden:



Nach dem IRSpektrum dürfte dem Modell II die größere Bedeutung zukommen. Blockiert man ein freies Elektronenpaar am negativ aufgeladenen Stickstoff durch Anlagerung eines Protons, so liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Modelles I



Bemerkenswerterweise sind die Frequenzverschiebungen im Salz nicht in dem Maße ausgepräft wie bei der Base. Dies läßt auf einen geringeren Anteil an Wasserstoffbrückenbindung schließen.

| | N-Amino-sulfonyl-acet-amidin | Sulfamido-acet-immoniumchlorid | Sulfamid |
|---|---|---|---|
| Phase | fest/KBr | fest/KBr | fest/KBr |
| $\nu_{S-O}$ in $cm^{-1}$ | 1171,8 (A') (m)<br>1291 (A'')(ss) | 1190 (A') (ss)<br>1325,9(A'')(m) | 1164($A_1$)(ss)<br>1360($B_2$)(ss) |
| $\nu_{C-N}$ | 1127 (ss) | 1100,3 (m) | |
| $\nu_{C=N}$ | 1672 (s) | 1691 (ss) | |
| $\delta_{N-C=N}$ | 1028 (w) | 1047 (w) | |
| $\delta_{N-S-N}$ | 910 (m) | 930 (sl) | 905 (s) |
| $\delta_{O-S-O}$ | 956 (m) | 945 (s) | 935 (m) |
| $\nu_{N-H}$ | 3421 (s)<br>3336 (ss)<br>3249 (s)<br>3205 (s) | 3354,5 (ss)<br>3142 (ss) | 3346 (ss)<br>3249 (s)<br>1558 (m)<br>725 (s) |

Die im Bereich 2800 - 3000 $cm^{-1}$ auftretenden Banden können C-H-Schwingungen zugeordnet werden.

Abkürzungen:
- ss sehr stark
- s stark
- m mittel
- w schwach
- sl Schulter
- IR = IRaktiv
- R = ramanaktiv

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem Beckman IR-7-Gerät (NaCl mit Gitter).

Herrn Prof. Dr. H. Behrens sei an dieser Stelle für sein großzügiges Entgegenkommen, für die Aufnahme der IR-Spektren und für die Überlassung von Institutsmitteln besonders herzlich gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS


1) A. Pinner: Die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin 1892

2) A. Pinner, F. Klein; Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 1889 (1877)

3) P. Eitner; Ber. dtsch. chem. Ges. 25 (1892) 461

4) P. Eitner; Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2833 (1893)

5) P. Eitner; Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2836 (1893)

6) K. Bencker, G. Leiderer, A. Meuwsen; Z. anorg. allg. Chem. 324, 202 (1963)

7) A. Stübinger; Dissertation Erlangen 1962

8) A. Strecker; Ann. Chem. 103 328

9) G. Leiderer; Diplomarbeit, Erlangen 1959

10) H. Römpp; Chemie-Lexikon, Franck`sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1962

11) R. Appel, G. Berger; Z. anorg. allg. Chemie 327, 114 (1964)

12) H. M. Barnes, D. Kundiger, S. M. Mc Elvain; J. Amer. Chem. Soc. 62, (1940) 1286

13) Beilstein II; 2. Ergänzungsband, 1942, 184

14) W. Traube, E. Reupke; Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1656 (1923)

15) E. Chombers, G. W. Watt; J. Org. Chem. 6, 376 (1941)

16) Hopkins, Williams; Organic Reagents for Organic Analysis, Chadwill Heath, Essex, England, 1950

17) P. W. Neber, A. Uber; Ann. Chem. 467, 70

18) A. Weissberger, E. Droskauer, I. Riddick, E. Toops; Organic Solvents, Interscience, N. York, 1955

19) W. Siegelin; Dissertation Erlangen 1965

20) K. Ziegler in Houben Weyl-Müller 4, II 738 (1955)

21) H. Krauch, W. Kunz; Namenreaktionen in der organischen Chemie, Heidelberg, Hüthig-Verlag 1961

22) A. Meuwsen, Th. Papenfuss; Z. anorg. allg. Chem. 318, 140 (1962

23) A. Hantzsch, A. Holl; Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3430 (1901) 44, 3436

24) M. Danner; Dissertation, Erlangen 1964

25) G. Kaiser; Diplomarbeit, Erlangen (1963)

26) M. Matsui; Chem. Z. 1911 I, 982

27) S. Jshikawa; J. Chem. Soc. Japan 42, 579 (1921)

28) S. Jshikawa; C. A. 16, 1588 (1922)

29) A. Heymons; D. P. 839 493 (1952)
30) A. Heymons; C. A. 47, 1737 (1953)
31) E. B. Knott; J. Chem. Soc., London, 1945, 686
32) M. Danner; Diplomarbeit, Erlangen 1962
33) A. W. Kirsanow; C. A. 1950g (1951)
34) E. Nordmann; Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2746
35) A. Hantzsch; Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 667 (1931)
36) G. J. Iranz, S. Danyluk; Chem. Rev. 221 (1960)
37) F. Klages, R. Ruhnan, W. Hauser; Ann. d. Chem. 626, 1964
38) G. J. Iranz, S. S. Danyluk; J. Chem. Soc. 81, 3846 (1959)
39) " " " " " " " " " 81, 3850 (1959)
40) " " " " " " " " " 81, 3854 (1959)
41) R. S. Mullihen; J. phys. Chem. 56, 801 (1952)
42) V. A. Pleskov; J. phys. Chem. USSR 22, 351 (1948)
43) F. E. Murray; Canad. J. Chem. 33, 797 (1955)
44) D. Zöllner; Diplomarbeit, Erlangen 1963
45) J. N. Ashley, H. A. Barber, A. J. Ewins, G. Newberry, A. D. H. Self; J. Chem. Soc. 1942, 103 - 116
46) A. J. Ewins, J. N. Ashley; US-Patent 2 204 983 (1940)
Brit. Patent 510 097 (1939)
47) R. Asmus; Organische Synthesen, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig (1937)
48) H. Oertel; Diss., Erlangen 1957
49) A. W. Kirssanow, J. M. Solotow; J. allg. Chem. (russ.) 20, 1673 (1950)
50) A. W. Kirssanow, J. M. Solotow; J. allg. Chem. (russ.) 20, 1790 (1950)
51) K. H. Reichelt; Dissertation, Erlangen 1959
52) W. Siegelin; Diplomarbeit, Erlangen 1963
53) A. W. Kirssanow; C. A. 1950g (1951)
54) G. Plott; Dissertation, Erlangen 1962
55) A. W. Hofmann; Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 2725 (1881)
56) " " " " " " " 15, 407,752,762 (1882)
57) " " " " " " " 17, 1406 (1884)
58) " " " " " " " 18, 2734 (1985)
59) H. A. Lehman, G. Kempe; Z. anorg. allg. Chem. 309, 71

60) W. Joseph; Dissertation, Erlangen 1955

61) R. Appel, W. Huber; Z. anorg. allg. Chem. 275, (1954) 338

62) P. Walden; Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3215 (1907)

63) H. J. Barber; J. Chem. Soc. 1943, 101

64) E. H. Northey, A. E. Pierce, P. J. Kertesz; J. Amer. Chem. Soc. 64, 2763 (1942)

65) G. Leiderer; Dissertation, Erlangen 1963

66) W. Joseph; Diplomarbeit, Erlangen 1953

67) G. Hesse, J. Daniel, G. Wohlleben; A. Ch. 64, 103 (1952)

68) G. Wohlleben; A. Ch. 67, 741 (1955)

69) G. Wohlleben; A. Ch. 68, 752 (1956)

70) Woelm-Mitteilungen Al 7, Chromatographie mit Aluminiumoxiden "Woelm" (1958), Firmenschrift M. Woelm, Eschwege

71) F. Kaufler, C. Pomeranz; M. Chem. 22, 495 (1901)

72) Erdmann, Kutsch J. pr. (1) 25, 506

73) Dessaigne; J. 1854, 677

74) L. Vanino; Handbuch der präparativen Chemie, F. Enke, Stuttgart (1925)

75) Stevens; J. Chem. Soc. 81, 79

76) A. Hantzsch; Ann. Chem. 296, 94

77) K. H. Wheeler, E. F. Degering; J. Amer. Chem. Soc. 66, 1242 (1944)

78) A. M. Paquin; A. Ch. 60, A 319 (1948)

79) K. Hamann; Farbf. Bayer, DBP 869065, CA. 1955, 10137

80) A. Pinner; Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 178 (1884)

81) A. Pinner; Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 1654 (1883)

82) R. Appel, M. Goehring; Z. anorg. allg. Chem. 271, (1953)

83) L. F. Wieninger; Z. anal. Chem. 112, 363 (1938)

84) F. Z. Hahn; Z. anorg. all. Chem. 93, 241 (1933)

85) H. A. Lehman, G. Kempe; z. anorg. allg. Chem. 309, 71

86) G. Zimmermann; z. anal. Chem. 138, 321 (1953)

87) A. Grüne; Technik und Fehlermöglichkeiten in der Papierchromatographie, Firmenschrift Schleicher & Schüll, Dassel, Kreis Einbeck

88) F. Arndt; Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2237 (1921)

89) W. W. Katschynkina; Chem. Z. 129, 2412 (1958)

90) L. Hupfer; Dissertation, Erlangen

91) H. A. Lehman, G. Kempe; Chem. Techn. 9, 719 (1957)

92 ) H. J. Hofmann, K. Andress, Z. anorg. allg. Chem. 284, 234 ( 1956 )

# L e b e n s l a u f

Am 23. September 1938 wurde ich, Dieter Z ö l l n e r , als erster von zwei Söhnen des Generaldirektors Hans Zöllner und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Weißfloch, in Lauf (Pegnitz) geboren.

Von 1944 bis zum Sommer 1948 ging ich in Lauf (Pegnitz) und Röthenbach (Pegnitz) in die Volksschule. Die Aufnahmeprüfung für die höhere Schule legte ich in Hersbruck ab und beendete den Besuch der dortigen Oberrealschule nach 9 Jahren mit der Reifeprüfung im Sommer 1957.

Zu Beginn des Winter-Semesters 1957/58 immatrikulierte ich mich an der Universität Erlangen für das Chemiestudium. Am 1. Juli 1960 unterzog ich mich der Diplomchemiker-Vorprüfung und legte am 19. Juni 1962 das Diplomchemiker-Hauptexamen ab. Am 2. Dezember 1963 erhielt ich den Titel eines Diplomchemikers.

Am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen bin ich seit 1. November 1960 als studentische, seit 1. Januar 1963 als wissenschaftliche Hilfskraft und seit 2. Dezember 1963 als Verwalter der Dienstgeschäfte eines planmäßigen wissenschaftlichen Assistenten beschäftigt.

Buchdruck und Fotodruck: Ludwig Müller, Erlangen, Fahrstraße 5